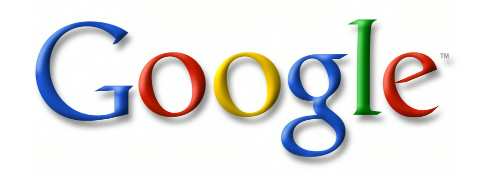










JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1863.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

NEUNZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des neunzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.











Siebentes und achtes Heft.

I.
Chemische Mittheilungen.

Von

Adalbert Šafařík *).

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. K. Acad. d. W. zu Wien Bd. XLVII.)

1) Ueber einige Vanadinverbindungen.

Vanadinoxydul. Die Vanadinsäure geräth beim Erhitzen in Wasserstoffgas noch weit unter Glühhitze in helles bei Tage sichtbares Erglühen, verliert unter Wasserbildung zwei Drittel ihres Sauerstoffgehaltes, und verwandelt sich in eine poröse grauschwarze Masse, welcher Berzelius wegen ihrer anscheinenden Indifferenz gegen Säuren den Namen Vanadinsuboxyd gab.

Ich habe diesen Körper öfter dargestellt, da er beim Erhitzen in Chlorgas mit grösster Leichtigkeit (schon über einer kleinen Weingeistlampe) in reines überdestillirendes Vanadintrichlorid und übrigbleibende Vanadsäure zerfällt. Einmal verwendete ich nicht ganz reine Vanadsäure, und versuchte die Spuren fremder Oxyde aus dem fertigen Präparate durch Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure

---

*) Die folgenden Thatsachen sind im Laboratorio von Prof. Rochleder in Prag gewonnen.

Die Atomgewichte, die den Formeln zum Grunde liegen, sind folgende:

O = 16 S = 32 Se = 80 Te = 128
C = 12 Si = 28 Ti = 48
Ba = 137 Cr = 53 Mn = 55 Pb = 207.

auszuziehen: hiebei fand ich nun, dass sich das geglühte Vanadoxydul in heisser, mässig verdünnter Salzsäure ziemlich reichlich löst, und zwar zu einer dunkel schwarzgrünen Flüssigkeit, die mit Ammoniak übersättigt voluminöse schwarzgraue Flocken absetzt.

Zu gleicher Zeit machte ich die Erfahrung, dass die Glasröhren, die zur Reduction von Vanadsäure, Vanadinchlorid u. s. w. durch Wasserstoff gedient hatten, nach vollkommener Reinigung innerlich eine ausgezeichnet schöne und reine rothe Färbung zu zeigen pflegten, in der Mitte stehend zwischen jener von Goldglas und Kupferoxydulglas. Diese Färbung konnte nur von Vanadin herrühren, in welcher Verbindungsstufe bliebe gänzlich zweifelhaft, wenn nicht eine andere Beobachtung einen Fingerzeig gäbe. Bei der Reduction von Vanadintrichlorid durch Wasserstoff bei Glühhitze beobachtete ich nämlich ausser metallischem Vanad und weissen fettglänzenden Krystallen, die an der Luft zu einer blauen Flüssigkeit zergingen, daher wohl wasserfreies Bichlorid VCl_2 waren, noch braunrothe glimmerartige Krystallschuppen, täuschend ähnlich der unter dem Namen Rubellan bekannten Glimmervarietät. Diese Schuppen zerflossen an der Luft zu einem schwarzgrünen Magma von derselben Farbe und Reaction wie die Lösung des Vanadinoxyduls in Salzsäure. Die Menge derselben war immer zu klein zur Analyse, trotzdem ich mit nicht unbedeutenden Mengen Vanadinchlorid operirte. Ich schliesse aus dem Angeführten, dass jene Schuppen wasserfreies Vanadinchlorür VCl waren, und dass ihm analog das Vanadoxydul V_2O (Vanadinsuboxyd von Berzelius) eine Salzbase ist, deren wasserfreie Salze roth, die wässerigen dunkelgrün sind. Die Bildung der beiden niedrigeren Chloride, beim Glühen des Gemenges von Vanadintrichloriddampf mit Wasserstoffgas, erinnert ganz an die von Ebelmen beobachtete Bildung des goldgelben Titanchlorürs $TiCl_2$ und des violetten Titanchlorides $TiCl_3$, beim Glühen eines Gemenges von dampfförmigen Superchlorid $TiCl_4$ mit Wasserstoffgas. Die Färbung des Glases rührt von kieselsaurem Vanadoxydul $\left.\begin{matrix}V_2\\SiO\end{matrix}\right\}O_2$ her.

Vanadinsäure. Ich habe in einer früheren Notiz*) hervorgehoben, dass die specifischen Volumen der Vanadinverbindungen von denen der analogen Molybdän- und Scheelverbindungen abweichen, und sich an jene der Arsen- und Antimonverbindungen anschliessen. Später fand ich diess bei noch mehreren Verbindungen bestätigt, und um eine weitere Bestätigung dieses Verhaltens zu erlangen, unternahm ich auch, die specifische Wärme der Vanadsäure zu bestimmen. In der That schliesst sich auch diese an die specifischen Wärmen der Arsengruppe und nicht an jene der Molybdängruppe an. Nichtsdestoweniger sind die Speculationen, die ich damals an dieses Verhalten knüpfte, verfehlt, und die Triatomicität so wie die Stellung des Vanadins in der Bor-Molybdän-Scheelgruppe wird durch obiges Verhalten so wenig alterirt, als etwa die Gleichheit von Krystallform und specifischem Volum bei den heterogensten Körpern, z. B. dem dreiatomigen Bor und dem vieratomigen Zinn, einen Grund abgeben kann, diese gegen alle sonstigen Analogien in *eine* Gruppe zu stellen. Ohnediess hat ja seitdem A. E. Nordenskjöld die Krystallform der Vanadinsäure übereinstimmend mit jener der Molybdänsäure befunden.

Bei den relativ kleinen Substanzmengen und den mangelhaften Instrumentalmitteln, die mir zu Gebote standen, musste ich, um zuverlässige Resultate zu erlangen, suchen möglichst grosse Differenzen der Ablesungen zu bekommen, und der Controle halber einige bereits genau bestimmte Substanzen mitbeobachten. Ersteres erreichte ich durch Anwendung von Terpentinöl statt Wasser (Jodäthyl würde noch besser dem Zwecke entsprechen) und durch Erhitzung auf 150—170°, letzteres durch Mitbeobachtung von Molybdänsäure und arseniger Säure, für welche beide die genauen Bestimmungen von Regnault vorliegen.

Ein kupfernes cylindrisches Luftbad wurde auf der grossen Spirituslampe erhitzt; im Centrum desselben befand sich das Thermometergefäss, und knapp daran ein leichtes Drahtkörbchen an einem haarfeinen Draht: der Deckel

*) Dies. *Journ. LXXVI, 142.*

bestand aus zwei Blechplatten, die zusammengeschoben genau an das Thermometer anschlossen.

Ein kleines dünnwandiges Becherglas, frei zwischen gespannten Fäden in der Luft hängend, enthielt eine gewogene Menge Terpentinöl, in welches der Cylinder eines empfindlichen in Fünftelgrade getheilten Thermometers tauchte. Alle Theile waren gewogen. Sobald beide Thermometer längere Zeit stationär waren, wurde das Körbchen mit möglichster Schnelligkeit aus dem Luftbade in das Terpentinöl gesenkt und unter Auf- und Abbewegung desselben das Maximum der Temperatur notirt.

Die Rechnungselemente sind folgende:

Specifische Wärme des Glases	= 0,1977
„ „ „ Quecksilbers	= 0,0333
„ „ „ Terpentinöls	= 0,4762
Gewicht des angewandten „	= 84,2 Grm.
„ der eingetauchten Glasmassen	= 23,9 „
Dasselbe reducirt auf Terpentinöl	= 10,0 „
Gewicht der eingetauchten Quecksilbermenge	= 9,5 „
Dasselbe reducirt auf Terpentinöl	= 0,7 „
Summe der zu erwärmenden Theile (reducirt auf Terpentinöl)	= 94,9 = E.

Anstatt die Correction wegen Wärmeverlust des Terpentinöles an die Luft (während der Mischung und Ablesung) zu bestimmen, berechnete ich die specifischen Wärmen ohne Rücksicht darauf, und verglich die erhaltenen Zahlen für Molybdänsäure und arsenige Säure mit jenen Regnault's; sie zeigten sich sämmtlich zu hoch. Ich bestimmte nun für jedes Resultat den Correctionsfactor, mit dem man dasselbe multipliciren muss, um die Regnault'schen Zahlen zu erhalten, und applicirte das Mittel dieser Correctionen an die Zahlen für Vanadinsäure.

s = Gewicht der Substanz,
T = Temperatur des Luftbades,
t = „ „ Terpentinöles vor der Mischung,
t' = „ „ „ nach „ „
K = corrigirtes Gewicht des Körbchens,

$$C = \frac{E}{s} \cdot \frac{t'-t}{T-t'} - \frac{K}{s}$$

	s		*T*	*t'*	*t*	*C*	Correct.
Vanadsäure	5,5	Gr.	147°	33,4°	30,5	0,1936	—
			149	34,4	31,5	0,1918	—
			169	35,3	31,7	0,2049	—
			165	35,9	32,5	0,2002	—
Molybdänsäure	7,7	„	172	34,8	30,7	0,1635	0,8100
			159	35,9	32,5	0,1504	0,8800
Arsenige Säure	9,8	„	149	29,6	25,1	0,1638	0,7803
			174	33,1	28,0	0,1570	0,8141
Körbchen	1,45	„	152	35,15	35,0	K=0,1218	Mittel=0,1425
			151	34,6	34,4	K=0,1631	

Aus obigen Zahlen folgt im Mittel:

Correction $=$ 0,8211

C für V_2O_3 $=$ 0,1976 corrigirt 0,1622

„ „ Mo_2O_3 $=$ 0,1569 „ 0,1292 Regnault 0,1324

„ „ As_2O_3 $=$ 0,1604 „ 0,1317 „ 0,1278

Leitet man hieraus durch Multiplication mit den betreffenden Atomgewichten die specifische Wärme des Atoms ab, so erhält man folgendes Tableau:

Atomwärme von As_2O_3 $=$ 25,3 Regnault.
Sb_2O_3 $=$ 26,0 „
Bi_2O_3 $=$ 28,1 „
V_2O_3 $=$ 30,0 Šafařík.
B_2O_3 $=$ 16,6 Regnault.
Mo_2O_3 $=$ 18,5 „
W_2O_3 $=$ 18,5 „

Die Zahl für Vanadinsäure ist immer noch etwas zu hoch und mit den übrigen nicht strenge vergleichbar, da sie für (im Mittel) 158° gilt, während die Regnault'schen bei 100° bestimmt sind, und das Steigen der specifischen Wärme mit der Temperatur selbst in meinen wenigen Zahlen schon auffällt, indem den höheren Temperaturen durchaus höhere Werthe von C entsprechen. Zu bemerken ist noch, dass Vanadinsäure und Molybdänsäure als geschmolzene krystallinische Scheiben von geringer Dicke, die (porcellanartige) arsenige Säure als nahezu kubischer Klumpen verwendet wurden.

Vanadinsulfid. Molybdän und Scheel besitzen sowohl den betreffenden Säuren analoge Trisulfide, die aus den Lösungen der Sulfomolybdate und Sulfoscheelate durch

Zusatz von stärkeren Säuren in Form brauner flockiger Niederschläge gefällt werden, als auch Bisulfide, die durch Glühen der Säuren in Schwefelwasserstoff entstehen und dunkelblauschwarz halb metallisch sind. Beim Vanadin finden dieselben Verhältnisse Statt, wie schon von Berzelius beobachtet wurde; nur kann das Vanadinbisulfid, da lösliche Vanadinbioxydsalze existiren, auch auf nassem Wege, durch Zusatz von Ammoniumsulfhydrat und hernach einer Säure erhalten werden. Ich konnte hiebei niemals die purpurrothe Färbung erhalten, welche Berzelius beschreibt (allerdings, wie er selbst sagt, nur bei ganz vanadinsäurefreiem Oxydsalz und frischem Sulfhydrat).

Beim Erhitzen in Schwefelwasserstoffgas erglüht Vanadinsäure heftig, liefert Wasser und viel Schwefel, und verwandelt sich in blauschwarzes, sprödes, zerreibliches, matthalbmetallisches Schwefelvanad, welches durch Glühen an der Luft so wie durch concentrirte Salpetersäure wieder zu Vanadsäure wird. Im Mittel aus zwei Bestimmungen ergab sich die Dichte dieses Körpers 4,70 bei + 21°C.; hieraus folgt für V_2S_2 das specifische Volum 42,8, allerdings nicht zu sehr abweichend von jenem des Scheelbisulfides (39,6, siehe weiter unten) aber mit dem eigenthümlichen Umstande, dass die gefundene Zahl *kleiner* ist, als jene für Vanadsäure (D = 3,56 sp. V. = 52,0), während bei allen übrigen Bisulfiden, welche dreiatomigen Metallsäuren entsprechen, das Umgekehrte stattfindet. Bedenkt man, wie leicht Vanadsäure durch Wasserstoff zu Oxydul V_2O wird, so kann man sich des Verdachtes nicht erwehren, dass auch hier die Reduction bis zu Monosulfid gegangen sei, wiewohl Berzelius ausdrücklich angiebt, dass auch Vanadoxydul durch Glühen in Schwefelwasserstoffgas zu Bisulfid werde (wobei also Wasserstoff frei werden musste). Sobald es nur möglich ist, werde ich das zu obiger Dichtebestimmung verwendete Präparat der Analyse unterwerfen.

Vanadinbromid. In meiner früheren Mittheilung gab ich an, durch Erhitzen von Vanadin (erhalten bei Reduction von Vanadsäure durch Natrium) in Bromdampf das Bromid in langen grünbraunen metallisch bläulich schillernden zerfliesslichen Nadeln erhalten zu haben. Da jedoch das hiebei

verwendete präsumtive Vanadinpulver zum grossen Theile unangegriffen blieb, so war es wahrscheinlich nur Oxydul gewesen. Als nun wiederholt grössere Mengen Vanadoxydul, mit Kohle gemengt, im Bromdampf geglüht wurden, erhielt ich ein theils lockeres pulveriges, theils festes rindenartiges dunkelbraunes krystallinisches Sublimat, welches an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht, schwach raucht und zu einem anfangs braunen, später dunkelblauen Liquidum zerfliesst. Es ist schwer flüchtig, und sobald es nur im Geringsten feucht geworden, lässt es sich nicht mehr umsublimiren, sondern liefert beim Erhitzen eine geringe Menge klares Destillat, das abgekühlt zu meergrünen Krystallkrusten erstarrt.

Zur Analyse wurde das Product in einer Reihe leicht abzuschmelzender Röhren aufgefangen. Sein Dampf ist bräunlichgelb.

0,192	Grm. gaben	0,310	Bromsilber	= 68,7	p.C.	Brom.
0,191	„ „	0,303	„	= 67,5	„	„
0,750	„ „	1,051	„	= 67,6	„	„

Die Vanadinbestimmungen blieben unvollendet, indem die versuchte Fällung durch Baryum- und Bleisalze überbasische Verbindungen lieferte, deren Analyse durch andere Arbeiten verhindert wurde. — Obige Zahlen passen aber ganz gut zu der Verbindung $V_2Br_4O = \left.\begin{matrix} \left\{\begin{matrix} Br_2 \\ V \end{matrix}\right. \\ \left\{\begin{matrix} Br_2 \\ V \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O$ oder $\left.\begin{matrix} VBr_2 \\ VBr_2 \end{matrix}\right\} O$ welche 67,7 p.C. Brom fordert.

Die obenerwähnten Krystallnadeln dürften identisch mit dem analysirten Körper sein. Durch die Auffindung eines Oxybromides wird die Zahl der Analogien von Vanad mit Scheel und Molybdän vermehrt und die Existenz eines Oxychlorides wahrscheinlich gemacht. Zwar ist noch keines bekannt, aber auch sind noch nicht alle Wege versucht. So liefert z. B. Vanadinsäure in Chlorwasserstoffgas erhitzt, ein flüchtiges klebrig dickes dunkelrothes Liquidum, welches analog der Debray'schen Verbindung $Mo_2O_3, 2.HCl$ nichts anderes als $V_2O_3, 2.HCl = \left.\begin{matrix} V_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O_3 \\ Cl_2 \end{matrix}$ sein dürfte, aber auch

V_2Cl_4O sein könnte; denn $V_2O_3 + 4.HCl$ kann sich umsetzen zu V_2Cl_4O und $2.H_2O$. Sonderbarerweise scheint Vanadoxydul in Chlorwasserstoff ganz dasselbe Product zu liefern.

Auch Scheelsäure in Chlorwasserstoff erhitzt, verflüchtigt sich mit grösster Leichtigkeit (in Glasröhren) und bildet ein Sublimat von blassgelben sternförmig vereinigten Nadeln. Auch für sich allein ist Scheelsäure (wiewohl viel schwerer) flüchtig; auf Kohle der Knallgasflamme ausgesetzt, verfliegt sie augenblicklich. Breitet man dagegen auf dem Boden eines geräumigen bedeckten Platintiegels eine dünne Schicht pulveriger Scheelsäure aus, und richtet nun auf den Tiegel 10—20 Minuten lang die Flamme eines Gasgebläses, so findet man hernach die Scheelsäure zu einer dünnen zusammenhängenden Kruste zusammengeschrumpft und beim näheren Besehen durchaus mit kleinen klaren demantglänzenden weingelben Krystallen besetzt, welche offenbar durch Sublimation entstanden. An den Tiegelwänden setzt sich nichts an.

Verarbeitung von vanadinhaltigen Rückständen. Beim Arbeiten mit Vanadin hat man gewöhnlich nicht viel Material zur Disposition, und muss daher die Rückstände von Zeit zu Zeit aufarbeiten. Die gewöhnliche Methode, durch Fällung mit Salmiak, ist nur auf Vanad*säure* anwendbar, und hat ausserdem das Unangenehme, dass die Fällung doch nicht vollständig ist, man daher doch von Zeit zu Zeit die voluminösen salmiakhaltigen Mutterlaugen aufarbeiten muss. Ich finde es nach mehrfacher Erfahrung am besten auf folgende Weise zu operiren.

Man dampfe alle Flüssigkeiten zur Trockne ein, menge den zerriebenen festen Rückstand innig mit der 3—4fachen Menge Salmiak, und erhitze auf einer dünnen mit Thondeckel bedeckten Porcellanschale bis zum Verdampfen des Salmiaks. Der Rückstand wird auf Schwefelsäure geprüft: enthält er viel davon, so wiederholt man die Procedur, wo nicht, so löse man ihn in Wasser und filtrire. Der Filtrirrückstand enthält immer Stickstoffvanadin; die Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und durch überschüssig zugesetzte Lösung von Chlorbaryum oder sal-

petersaurem Blei gefällt. Hiebei entstehen unlösliche überbasische Vanadate von Baryum oder Blei. Ein solcher Baryumniederschlag enthielt 3—4 Atome Ba auf 1 Atom V. Die gesammelten und gewaschenen Niederschläge werden mit starker Salzsäure bis zur Lösung erhitzt und längere Zeit bei 100° erhalten. Hierauf verdünnt man (bei Baryum) mit viel Wasser, setzt etwas mehr Schwefelsäure hinzu, als zur Fällung des Baryums erforderlich, filtrirt nach längerem Stehen ab, dampft die Flüssigkeit (zuletzt in Platin) zur Trockne ein und schmilzt. Bei Bleiniederschlag versetze man die Lösung in rauchender Salzsäure mit ihrem mehrfachen Volum starken Alkohol, lasse an einem kühlen Orte stehen, bis alles Chlorblei auskrystallisirt, dampfe die grüne Flüssigkeit ein und schmelze. Der Rückstand ist in beiden Fällen unreine Vanadinsäure, die man dann leicht weiter reinigen kann.

II. Zur Geschichte des Chroms.

Chromsäure. Zur Bestimmung des specifischen Volums brauchte ich Chromsäure in möglichst reinem, trockenen und compacten Zustande. Da die nach Fritzsche's Methode bereiteten Krystalle auch nach langem Trocknen immer noch zusammenballen und an der Luft rasch nass werden, versuchte ich sie zu schmelzen und erreichte nach einem Versuche das gewünschte Ziel auf folgende Weise. Man lässt den mit Schwefelsäure durchtränkten Krystallbrei auf einem Ziegelsteine nur oberflächlich abtrocknen und bedeckt den Boden eines flachen Platinschälchens (am besten einen Tiegeldeckel) gleichmässig und dünn (3—4 Millim. hoch) mit der lockeren klumpigen Masse. Mit einer Tiegelzange oder auf einem passenden Halter bewegt man nun das Schälchen rasch und gleichmässig über der Flamme einer kleinen Spirituslampe hin und her: schon nach wenigen Minuten sieht man am Rande Schmelzung eintreten und dicken Schwefelsäuredampf aufsteigen. Man fährt vorsichtig fort, bis alles geschmolzen ist, und hat nun einen grossen convexen Tropfen einer zähflüssigen schweren halbmetallisch

glänzenden tief schwarzrothen Masse (geschmolzene Chromsäure), umgeben aber unbenetzt von einer wässerigen braungelben Flüssigkeit (Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kali und Chromsäure). Bei zu starkem Erhitzen wird letztere schön grün, aber dann wirft auch die Chromsäure in Folge beginnender Zersetzung reichliche Blasen und ist nicht mehr rein. Lässt man nun langsam abkühlen, so erstarrt der mittlere Tropfen viel eher als die umgebende Flüssigkeit, und lässt sich, da er von ihr nicht benetzt wird, fast rein herausziehen. Etwa anhängende Unreinigkeiten kann man leicht abkratzen. Man erhält durch Wiederholung des Processes leicht in einer Stunde mehrere Decagrammen reine geschmolzene Chromsäure. Diese bildet dunkelkorallenrothe harte spröde, schwer zu zertheilende Massen, von leichtbläulichem, schwach halbmetallischen Oberflächenschiller, krystallinischem Aussehen und eben solcher Structur. Beim Zerschlagen findet man im Innern Höhlungen mit kleinen glänzenden Krystallen, deren Form vielleicht bestimmbar wäre. Das Pulver ist scharlachroth. An der Luft wird die Säure langsam feucht und zerfliesst endlich; in wasser- und alkoholfreiem Aether löst sie sich unverändert zu einer rothgelben Flüssigkeit, die beim Verdunsten mikroskopische Krystalle absetzt; auf Alkohol dagegen reagirt sie äusserst heftig. Reines über Natrium rectificirtes Steinöl äussert auch nach wochenlanger Berührung kaum eine Spur einer Einwirkung, dagegen entzündet sich käufliches sogenanntes Benzol bei Berührung mit der gepulverten Säure augenblicklich mit blendend weisser Flamme.

Bei dem Versuche, die nach obigem Verfahren dargestellte Säure umzuschmelzen, erhält man selten ein günstiges Resultat; sie verliert bei aller Vorsicht doch immer viel Sauerstoff, und erstarrt mit dunklerer Farbe und weniger Krystallisation. Offenbar vermittelt die durchtränkende Schwefelsäure eine gleichförmige Wärmevertheilung und bindet verdampfend den Wärmeüberschuss. Der Schmelzpunkt der Chromsäure liegt nahe unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure. Bemerkenswerth ist noch, dass man beim Schmelzen der Chromsäure einen röthlichen Rauch merkt, der an darüber gehaltenen kalten Körpern einen

leichten rothen Anflug absetzt. Es ist also die Chromsäure nahe oberhalb ihres Schmelzpunktes unzersetzt flüchtig.

Chromylchlorid. Das violette Chromchlorid übergeht beim Glühen in Wasserstoffgas (wie schon Moberg fand) mit grosser Leichtigkeit (über der Weingeistlampe und in Glasröhren) in graues metallisches Chrom.

Da das Chromylchlorid viel leichter darzustellen ist als das Chromchlorid (man kann aber so gut gelbes als rothes chromsaures Kali verwenden, und braucht es mit dem Kochsalze gar nicht zusammenzuschmelzen), so versuchte ich, ob nicht auch Chromylchlorid durch Wasserstoff zu Metall reducirbar wäre, fand aber, wie zu erwarten, das Gegentheil. Trockener Wasserstoff mit Chromylchloriddampf beladen und durch eine enge mässig glühende Glasröhre geleitet, setzt anfangs einen halbmetallisch glänzenden braunen Ring ab der bei längerem Glühen grün wird. Es bildet sich anfangs braunes Chrombioxyd ($CrO_2Cl_2 + H_2 = CrO_3$ und $2.HCl$), dieses aber zerfällt bekanntlich bei stärkerer Hitze in Chromoxyd und Sauerstoff.

Da das sogenannte chromsaure Chlorkalium von Péligot $KClCrO_3$ nach den älteren Anschauungen auch als chrom- und chlorchromsaures Kali betrachtet werden konnte, so war ich begierig zu sehen, ob es nicht durch Erhitzen (in Glasgefässen, über der Flamme des Bunsen'schen Gasbrenners) in chromsaures Kali und Chromylchlorid zerfalle. Es schmilzt, wird dunkelbraun, scheidet Chromoxyd aus und entwickelt Chlorgas, aber kein Chromylchlorid oder doch nur Spuren davon. Die Constitution dieses Salzes ist offenbar ganz analog dem intermediären Schwefelsäurechlorid SO_3HCl von Williamson.

$$\text{Schwefelsäurechlorid}\begin{cases} H \\ SO''_2 \\ Cl \end{cases}\!\!\Big\} O, \qquad \text{Chromsalz}\begin{cases} K \\ CrO_2'' \\ Cl \end{cases}\!\!\Big\} O.$$

Chromsulfid. Nach Wöhler erhält man durch Schmelzen von chromsaurem Kali mit Schwefelleber krystallisirtes Schwefelchrom in grünschwarzen Krystallblättchen. Da diese Verbindung auch während meines Aufenthaltes im Göttinger Laboratorium dargestellt wurde, wollte ich die Gelegenheit benützen, um ihre Dichte zu bestimmen, und

erhielt im Mittel aus zwei gut stimmenden Versuchen die Zahl 2,79, die indessen bei theoretischen Vergleichungen nicht recht passen wollte. Ich stellte desshalb später Chromsulfid nach Liebig durch Glühen von krystallisirtem Chromchlorid in Schwefelwasserstoffgas dar, und gewann allerdings die Ueberzeugung, dass beide Präparate verschieden sind. Das mit Schwefelleber bereitete bildet reinschwarze oder grünschwarze, mässig (nicht metallisch) glänzende, leicht zerreibliche Krystalle, verglimmt beim Glühen auf Platinblech zu graugrünem, zusammengebackenen alkalisch reagirenden Chromoxyd, und wird von kalter Salpetersäure lebhaft oxydirt; Dichte 2,79. Das aus Chromchlorid gewonnene bildet grauschwarze, lebhaft metallisch glänzend biegsame Blättchen, und wird von rauchender Salpetersäure in der Kälte gar nicht angegriffen. Dichte = 3,77. Geglüht wird es ohne Gestaltänderung zu schön grünem Chromoxyd; 0,127 Grm. Sulfid gaben 0,094 Oxyd = 51,0 p.C. Chrom: Theorie = 52,5 p.C. Zur Analyse des ersteren Präparates hatte ich seither noch keine Gelegenheit, doch ist es mir wahrscheinlich, dass es ein alkalisches Doppelsulfid ist.

III. Beiträge zur Kenntniss der specifischen Volumen fester Verbindungen.

Als eine der Hauptaufgaben der Mineralchemie in der nächsten Zeit muss es wohl betrachtet werden, die Grundsätze der Typenlehre, welche in der organischen Chemie eine so glückliche und folgenreiche Anwendung und Ausdehnung erfahren haben, auf die unorganischen Radicale zu übertragen. Hierzu gehört aber vor Allem die Bestimmung der wahren Molekulargrösse und die richtige Bestimmung der Atomicität. Eben so wenig als es möglich war zu den Glykolen und Glycerinen zu gelangen, so lange man das Aethylen CH oder C_2H_2 und das Glycerin $C_3H_4O_3$ schrieb ($C = 6$, $O = 8$), eben so wenig ist es möglich über das Wesen der Metallsäuren, Metallamine, Stickstoffmetalle u. s. w. richtige Vorstellungen zu haben, so lange nicht die chemischen Massen, die hiebei reagiren, richtig bestimmt sind. Die Bestimmung der Molekulargrösse aus der Dampfdichte wird,

welches auch die experimentalen Fortschritte der Zukuuft sein mögen, für eine bedeutende, ja für die grösste Zahl unorganischer Radicale wohl immer unmöglich sein, und so bleibt nichts übrig, als nach Analogien das Unbekannte an das Bekannte anzureihen. Diese Analogien sind theils chemische, theils physikalische. Ohne die ersteren in ihrem Werthe herabzusetzen, darf man wohl sagen, dass sie für sich allein unzureichend sind: denn wären sie es nicht, so hätte man unmöglich so lange Silicium für dreiatromig und analog dem Bor halten können, hätte man unmöglich Zirkonium neben Aluminium, Thorium neben Cerium stellen können, während doch Silicium nach seiner Dampfdichte vieratomig und nach allen Verhältnissen homolog mit Kohlenstoff ist, Zirkonium dagegen nach der Dampfdichte (wie unvollkommen sind alle anderen Verhältnisse erforscht!) und Thorium nach Krystallform und specifischem Volum in die Nähe von Niob und Tantal gehören. Es bleiben also die physikalischen Analogien, vor allem Isomorphismus und specifisches Volumen, wichtige unentbehrliche Hülfsmittel und Controlen der chemischen Analogien.

Dass auch in ihnen Anomalien vorkommen, kann ebensowenig einen Grund zu ihrer Verwerfung abgeben, als die anomalen Dampfdichten für unbrauchbar zur Bestimmung der Molekulargrössen zu erklären. Leider findet man, trotz der zahlreichen genauen Bestimmungen von Herapath, Boullay, Karsten, Kopp, Bödeker u. A., wo man nur hinsieht, zahllose empfindliche Lücken, da zum grossen Theil die für die Vergleichung nöthigen Verbindungen erst darzustellen sind. Ich bin daher schon lange beschäftigt, mehrere hundert systematisch gewählte Verbindungen rein darzustellen, durch Analyse auf ihre Reinheit zu prüfen und ihre Dichte (wo möglich auch andere physikalische Constanten) zu bestimmen. Es ist diess natürlich eine Arbeit von Jahren. Ich gebe hier nur einige Zahlen, da ich für den Rest mehrere Constanten meiner Apparate nochmals verificiren muss, was mir jetzt und für lange unmöglich ist; eben so wenig konnte ich meiner Absicht gemäss alle Zahlen auf eine Normaltemperatur reduciren.

Die hier mitgetheilten Bestimmungen geschahen unter Wasser und mit fein geriebener Substanz in enghalsigen Kölbchen, die bis zu einer Marke angefüllt wurden; das Auskochen geschah im Vacuum. Bei späteren Bestimmungen wandte ich den bei 100—120° C. siedenden Theil des über Natrium rectificirten Steinöls an, welches die Bestimmungen ungemein erleichtert; das jetzt käufliche Benzol wird durch seine Unreinheit (namentlich den Kreosotgehalt) bald unerträglich widerlich. Beim Ziehen der Mittel nahm ich Rücksicht auf das Gewicht der Einzelresultate, und zwar setzte ich dieses gleich der verwendeten Substanzmenge. Es schien mir diess nothwendig, weil einerseits allerdings die Verwendung verschiedener Substanzmengen bei den verschiedenen Bestimmungen eine wichtige Controle gegen constante Fehler bietet, andererseits dagegen bei pulverförmigen Körpern die Unsicherheit der Resultate sehr mit der Kleinheit der verwendeten Masse wächst. Ferner gebe ich dem Endresultat nur zwei Decimalen, weil die dritte leerer Prunk ist, wo die Einzelzahlen schon in der ersten differiren.

Vanadoxydul, V_2O.

S	T	D	
S = 3,4 Grm.	T = 10°	D = 4,803	Mittel = 4,72 bei + 16°.
1,5	20	4,631	
2,9	20	4,666	

Durch Glühen von Vanadsäure in Wasserstoff bereitet, Nr. 1 mit Salzsäure ausgekocht, gewaschen und gelinde geglüht.

Vanadsäure, V_2O_3.

S	T	D	
S = 2,7 Grm.	T = 21°	D = 3,472	Mittel = 3,56 bei + 20°.
1,4	20	3,510	
1,3	(20)	3,789	

Geschmolzen, schön krystallirt; zwei andere Wägungen erfordern noch zu bestimmende Correctionen.

Schwefelvanad, V_2S_2?

S	T	D	
S = 0,6 Grm.	T = 22°	D = 4,535	Mittel = 4,70 bei + 21°.
1,6	20	4,761	

Molybdänsäure, MO_2O_3.

$S = 1,9$ Grm. $T = 22^0$ $D = \left.\begin{matrix}4,423\\4,370\end{matrix}\right\}$ Mittel $= 4,39$ bei $+21^0$.
$1,9$ 20

Geschmolzen, schön krystallisirt; Resultat Nr. 1 nur das halbe Gewicht gegeben, weil ein kleiner Verlust stattfand.

Scheelbisulfid, W_2S_2.

$S = 5,6$ Grm. $T = 22^0$ $D = \left.\begin{matrix}6,259\\6,356\end{matrix}\right\}$ Mittel $= 6,26$ bei $+20^0$.
$5,6$ 18

Durch Glühen von schön gelber krystallinischer Scheelsäure in Schwefelwasserstoff, so lange noch Wasserdampf entwich, dargestellt. 1,257 Grm. gaben 1,171 W_2O_3 = 73,9 p.C. W; Theorie 74,2 p.C.

Chromsäure, CrO_3.

$S = 6,4$ Grm. $T = 20^0$ $D = 2,819$.

Die Wägung geschah in über Natrium rectificirtem Steinöle von der Dichte 0,788. Die Zahl harmonirt gut mit der etwas grösseren von Bödeker, welcher zur Wägung die saure Mutterlauge verwendete, aus welcher die Chromsäure krystallisirt war.

Chromsulfid, Cr_2S_3, nach Liebig.

$S = 0,5$ Grm. $T = 20^0$ $D = \left.\begin{matrix}3,977\\3,698\end{matrix}\right\}$ Mittel $= 3,77$ bei $+19^0$.
$1,5$ 18

Dasselbe? nach Wöhler.

$S = 3,4$ Grm. $T = 10^0$ $D = \left.\begin{matrix}2,790\\2,780\end{matrix}\right\}$ Mittel $= 2,79$ bei $+10^0$.
$2,6$ 10

Chromchlorid, $CrCl_3$.

$S = 1,5$ Grm. $T = 10^0$ $D = \left.\begin{matrix}3,022\\3,041\end{matrix}\right\}$ Mittel $= 3,03$ bei $+17^0$.
$2,9$ 20

Ausgewählte Partien, sehr schön krystallisirt, durch Schlämmen von Spuren von Kohle und Chromoxyd befreit.

Telluroxyd, TeO_2.

$S = 2,2$ Grm. $T = 20^0$ $D = \left.\begin{matrix}5,953\\5,904\end{matrix}\right\}$ Mittel $= 5,93$ bei $+20^0$.
$2,1$ 21

Gepulvertes Tellur wurde successiv in concentrirte Salpetersäure eingetragen, unter heftiger Reaction wurde es zu einem schweren weissen Krystallpulver; dieses ge-

waschen und getrocknet schmolz im Platintiegel zu einem klaren gelblichen Liquidum, das abgekühlt zu einer grauen aus langen demantglänzenden Krystallnadeln zusammengewebten Masse erstarrte.

Selensaurer Baryt, $BaSeO_4$.

$$\begin{matrix} S = 1{,}7\,\text{Grm.} & T = 22^0 & D = 4{,}669 \\ 2{,}0 & (22) & 4{,}664 \end{matrix}\Bigg\}\text{Mittel} = 4{,}67 \text{ bei } +22^0.$$

Natronsalpeter wird im Platintiegel mit einem Uhrglase bedeckt, eben nur bis zur Schmelzung erhitzt und Selen in kleinen Stückchen in dem Maasse eingetragen, als es sich oxydirt. Der geschmolzene Selentropfen schwimmt ruhig kreisend und langsam an Volum abnehmend herum, bis er verschwindet. Die Lösung der Schmelze mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag gut gewaschen und scharf getrocknet.

Chromsaurer Baryt, $BaCrO_4$.

$$\begin{matrix} S = 4{,}7\,\text{Grm.} & T = 23^0 & D = 4{,}482 \\ 2{,}2 & 22 & 4{,}512 \end{matrix}\Bigg\}\text{Mittel} = 4{,}49 \text{ bei } +23^0.$$

Reines chromsaures Kali mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag scharf gewaschen, getrocknet und bei Luftzutritt gelinde geglüht. Citrongelbes Pulver.

Mangansaurer Baryt, $BaMnO_4$.

$$\begin{matrix} S = 2{,}5\,\text{Grm.} & T = 23^0 & D = 4{,}859 \\ 1{,}1 & 22 & 4{,}826 \end{matrix}\Bigg\}\text{Mittel} = 4{,}85 \text{ bei } +23^0.$$

Reines (künstlich bereitetes) Manganhyperoxyd wurde mit chlorsaurem Kali und Barythydrat gemengt und das Gemenge im Platintiegel erhitzt, bis zur Zersetzung des chlorsauren Kalis. Die Schmelze mit Wasser behandelt, das mattgrasgrüne Pulver mit verdünnter Säure und Wasser gewaschen, getrocknet, schwach geglüht. Bei einer Bereitung bildeten sich in der Schmelze centimeterlange grüne Krystallnadeln, die jedoch beim Waschen zerfielen. Fällung von gelöstem (unreinen) mangansauren Kali (Chamäleon) durch Barytwasser lieferte voluminöse violettgrüne Flocken, verunreinigt durch Schwefelsäure und Kieselsäure.

Eisenoxydhydrat auf dieselbe Weise behandelt, liefert eisensauren Baryt als graurothes Pulver, das unter dem Mikroskop aus tiefkermesinrothen durchsichtigen, rectangulären Prismen besteht, jedoch untrennbar verunreinigt durch farblose Krystalle (von kohlensaurem Baryt?).

Selensaures Bleioxyd, $PbSeO_4$.

S	T	D	
= 2,3 Grm.	= 23°	= 6,358	Mittel = 6,37 bei + 22°.
1,6	22	6,390	

Bereitung wie bei dem entsprechenden Baryumsalze. Schweres weisses Krystallpulver, bei gelinder Hitze schmelzbar, aber nicht ohne Sauerstoffverlust und Uebergang in selenigsaures Salz, das beim Erkalten zu einer schweren grauen krystallinischen Masse erstarrte.

Arsenigsaures Bleioxyd, $PbAs_2O_4$.

S	T	D	
= 6,0 Grm.	= 23°	= 5,843	Mittel = 5,85 bei + 23°.
2,1	23	5,917	

Dem zweiten Resultat wegen eines kleinen Verlustes nur halbes Gewicht gegeben. Salpetersaures Blei gefällt durch eine gesättigte Lösung von arseniger Säure in warmem verdünnten Ammoniak. Schweres grobkörniges Krystallpulver, unter dem Mikroskope lauter vollkommene warzig rauhe Kugeln, aus concentrisch gruppirten Prismen zusammengesetzt.

Mit Pb = 207 wird das specifische Volumen 72,0; hieran schliesst sich sehr gut das specifische Volumen von PbV_2O_4, welches im Mittel aus den Bestimmungen von **Bergemann** (für Aräoxen vom Rheine 5,81) und **Tschermak** (Vanadinit aus Kärnten 5,83) zu 70,1 sich ergiebt, während die correspondirenden Molybdate und Scheelate (53,4—55,2) weit abweichen.

Während also das specifische Volumen im Ganzen genommen mehr vom mechanischen als vom chemischen Typus abhängt, z. B. $BaSO_4$, $BaSeO_4$, $BaMnO_4$, $BaCrO_4$ dasselbe specifische Volumen haben, sehen wir andererseits wieder die specifischen Volumen nahe zusammengehöriger Verbindungen trotz der Gleichheit des mechanischen und chemischen Typus weit differiren.

Die specischen Volumen, die aus meinen Zahlen folgen, und die Betrachtungen, die sich daran knüpfen lassen, verspare ich bis dahin, wo ich zahlreichere Bestimmungen werde mittheilen können. Dagegen hoffe ich über die meinen Formeln zu Grunde liegenden Atomgrössen bald mehr sagen zu können.

IV. Verbesserte Darstellung zweier Cyaneisenverbindungen.

Leopold Gmelin, der Entdecker des Ferridcyankaliums, hat auch zuerst die entsprechende Wasserstoffverbindung durch Zerlegung des Ferridcyanbleies mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Er erhielt durch Verdampfen der so erhaltenen Flüssigkeit braune herbsäuerlich schmekkende Nadeln.

Gmelin's Präparat dürfte, nach dem was wir von der schwierigen und vollständig gar nicht möglichen Auswaschung des Ferrocyanbleies wissen, immer noch Ferridcyankalium enthalten haben. Ich habe gefunden, dass man nach der von Liebig für Ferrocyanwasserstoff angegebenen Methode den Ferridcyanwasserstoff viel einfacher, bequemer und reiner erhält. Eine kalt gesättigte Lösung von Ferridcyankalium in Wasser wird nach und nach mit ihrem 2—3fachen Volumen reiner rauchender Salzsäure versetzt und hingestellt. Nach einiger Zeit lagert sich eine Masse dünner glänzender Krystallnadeln ab, welche man durch Decantiren möglichst von der Flüssigkeit befreit und auf einen reinen Ziegelstein oder eine trockne Gypsplatte wirft. Nach 24 Stunden bringt man die abgetrocknete Masse auf eine frische poröse Platte und stellt sie unter einen Exsiccator über Aetzkalk, so lange sie noch nach Salzsäure riecht.

Der Ferridcyanwasserstoff bildet braungrüne, feine lange spröde polygonale Krystallnadeln von lebhaftem Glasglanze. In Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, in Aether unlöslich; an der Luft, aber auch in verschlossenen nicht vollen Gefässen, haucht er nach einiger Zeit Cyanwasser-

stoff aus und nimmt eine bläuliche Färbung an. Noch schneller, doch immerhin viel langsamer als unter gleichen Umständen bei Ferrocyanwasserstoff, geschieht diess in wässrigen Lösungen. Offenbar bildet sich hierbei eine Verbindung von analoger Zusammensetzung, wie das in Carius' Laboratorio untersuchte blaue Zersetzungsproduct des Ferrocyanwasserstoffs.

Das Nitroprussidnatrium hat als Reagens auf lösliche Sulfurete auch praktisches Interesse. Bei seiner Bereitung nach der bisherigen Methode ist es unangenehm, dass man zuletzt, wenn die durch Erwärmung von Blutlaugensalz mit Salpetersäure und nachheriges Neutralisiren mit Soda bereitete Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft wurde, die Krystalle des Nitroprussidnatriums von jenen des Salpeters (allenfalls auch, wenn man zu viel Soda zugesetzt hat, von jenen des regenerirten Blutlaugensalzes) durch mechanisches Auslesen trennen und nochmals umkrystallisiren muss. Die Löslichkeit des Nitroprussidsalzes in Alkohol bietet eine einfache Abhülfe. Man dampfe bis zur beginnenden Krystallisation ein, vermische mit dem 3—4fachen Volum 80proc. Alkohol, filtrire (nach einigen Stunden Stehens an einem kühlen Orte) ab, und dampfe bei gelinder Wärme ein. Salpeter und Blutlaugensalz werden fast voll-vollständig abgeschieden, und die alkoholische Flüssigkeit liefert fast bis zum letzten Tropfen reines Nitroprussidsalz.

II.

Ueber die Entdeckung des Thalliums.

Die Bemerkungen Dumas' (*Compt. rend.* LV, 866) und Lamy's über die Priorität der Entdeckung des Thalliums (s. dies. Journ. Bd. LXXXVIII, p. 364, Anmerk.) haben Crookes zu einer Recapitulation der Thatsachen in ihrer historischen Reihenfolge veranlasst, um dadurch die

gerechten Ansprüche der Priorität geltend zumachen (Philos. Mag. July 1863).

Es ist wohl nicht zu läugnen, dass die erste Notiz über das Vorkommen eines Stoffs im Selenschlamm des Harzes, welcher durch eine grüne Spectrallinie sich auszeichnet, im April 1861 von Crookes gegeben ist, und wenn Lamy die Priorität der Entdeckung für sich beansprucht, so betrifft diese nur die Erkenntniss der *metallischen* Natur des fraglichen Körpers, welche bis zu Ankunft Lamy's in London am 7. Juni 1862 von Crookes angeblich völlig verkannt sein soll (s. dies. Journ. a. a. O.).

Dagegen wendet Crookes ein, dass schon am 1. Mai 1862 seine Präparate auf der Industrie-Ausstellung in dem Schranke, mit folgenden Etiketten versehen, ausgestellt gewesen seien:

„Thallium, ein neues metallisches Element, entdeckt mit Hülfe der Spectralanalyse". Daneben eine Karte mit den Worten: „Chemische Reactionen des Thalliums, wodurch es sich von allen anderen Elementen unterscheidet. Es scheint den Charakter eines schweren Metalls zu besitzen, bildet Verbindungen, die unter der Rothgluth flüchtig sind, wird aus seinen Lösungen in Säuren durch Zink in Gestalt eines schweren schwarzen Pulvers reducirt, löst sich schwer in Salzsäure, leicht in Salpetersäure etc."

Da das Metall in Gestalt eines schwarzen Pulvers ausgestellt war, so hielt es Lamy für das Sulfuret (wozu ihn jedenfalls noch andere Gründe als das blosse Ansehen verleitet haben müssen). Am 9. Juli sah Crookes in einer Zusammenkuft bei Hofmann zuerst Lamy und das von diesem mitgebrachte Gusstück des neuen Metalls. Er schloss, dass Lamy sich sehr angelegentlich mit demselben Gegenstand wie er selbst beschäftigt habe, und beschloss das Aufgeben seines ursprünglichen Planes, die Veröffentlichung der bis jetzt von ihm gemachten Beobachtungen bis auf erlangte Vollständigkeit zu verschieben. Er sandte daher auf Anrathen des Dr. W. Allen Miller (dessen Brief im Original abgedruckt ist) eine Mittheilung an die *Royal Society*, welche unter dem Titel *„preliminary researches on Thallium"* am 19. Juni in der Sitzung gelesen wurde.

Am 23. Juni wurde in der französischen Akademie der Wissenschaften Lamy's Note über die Existenz eines Metalls Thallium, gelesen, während am 16. Mai in einer Sitzung der Kais. Gesellschaft zu Lille Lamy selbst die ersten Proben des neuen Metalls vorgelegt hatte.

Wenn demnach die Etiketten der Ausstellungspräparate, welche vor dem 1. Mai 1862 eingeliefert waren und nach einem im Original abgedruckten Zeugniss des Aufsehers Quin (über die Classen 2, 3 und 4 der internationalen Ausstellung) den Herren Lamy und Balard am 7. Juni übersetzt worden sind, — wobei der Nachdruck auf das Wort *metallic* gelegt wurde, — eben so glaubwürdige Zeugnisse sind, als das Vorlesen einer Mittheilung vor einer wissenschaftlichen Provinzial-Gesellschaft, *dann sei die Priorität auch in Bezug auf die Erkennung des neuen Elements als eines Metalls ihm nicht streitig zu machen.* So argumentirt Crookes.

Die Behauptung Lamy's, dass vor seiner Ankunft in London noch Niemand Thalliummetall gesehen habe, widerlegt Crookes durch Abdruck eines Briefes von J. Williams, welcher aussagt, dass er im Januar 1862 ausser mehreren Verbindungen des Thalliums, auch das durch einen galvanischen Strom auf Kupfer als cohärirendes metallisch glänzendes, frisch geschabt dem Blei an Farbe ähnliches Metall, auf Platin als schwammige, gepresst aber metallisch glänzende Masse bei Hrn. Crookes gesehen habe. Ferner meldet der Berichterstatter in London Review unter dem 4. April 1863, dass er selbst bei Hrn. Crookes im Januar 1862 eine kleine Scheibe Thalliummetall gesehen habe. Endlich bezeugt die Buchdruckerei von Silverlock dass von ihr bis zum 25. April 1862 fünfzig Bogen mit Etiketten: *sulphate of thallium*, *nitrate of thalium etc.* abgeliefert seien.

Es weist daher schliesslich Crookes mit Entrüstung die Insinuation Lamy's zurück, als habe er die Anschauung von der metallischen Natur des Thalliums Lamy gestohlen, wozu nur die seltsame Voraussetzung Veranlassung gegeben haben könne, dass seit März 1861 entweder Crookes sich gar nicht mehr mit dem Gegenstande beschäftigt

mern anzulegen, welche die Reihe der nachfolgenden gewöhnlichen Bleikammern eröffneten. In diesen Vorkammern würden sich dann vorzugsweise alle in jenen Kiesen enthaltenen flüchtigen Stoffe, wie arsenige Säure, Selen, Thallium u. s. w., ohne in die eigentlichen Bleikammern mit fortgerissen zu werden, condensiren, und dadurch zugleich noch der wesentliche Vortheil erzielt werden, dass man eine reinere Kammersäure erhielte.

Unter den bisher von mir untersuchten Bleikammerschlammsorten hat sich, ausser dem ungewöhnlich thalliumreichen Schlamme aus der Fabrik des Herrn Kuhlmann in Lille, nur der aus einer Schwefelsäurefabrik in *Aachen*, und der aus der Fabrik in *Oker* bei Goslar stammende (letzterer selenhaltige) Bleikammerschlamm*) geeignet, auf Thallium verarbeitet zu werden, während in dem aus der Fabrik in Griesheim bei Darmstadt, dessgleichen in dem von Altsattel, von Davidsthal und von Aussig in Böhmen, ferner in dem von Zwickau, von Nürnberg, von Hettstädt u. s. w. stammenden Schlamme keine Spur des genannten Metalles von mir hat entdeckt werden können. Bisher schien es, als sei der neue Elementarstoff ein steter Begleiter des *Selens*, indess habe ich weder in dem *thalliumhaltigen* Aachener Kammerschlamme eine Spur *Selen*, noch in dem so ausserordentlich *selenreichen Schlamme* der Zwickauer Fabrik *Thallium* ausfindig machen können.

In der Schwefelsäurefabrik in Oker verarbeitet man lediglich Schwefelkiese aus dem benachbarten Rammelsberge, in welchen sich mittelst des Spectroskops direct eine schwache Thalliumreaction zu erkennen giebt. In der Aachener Fabrik hat man seit Kurzem angefangen, einen Pyrit von Theux, unweit Spaa in Belgien, auf schweflige Säure zu verarbeiten, der die charakteristische smaragdgrüne Linie des Thalliums mit grosser Klarheit und Schärfe, besonders unter Zuhülfenahme einer Wasserstoffgasflamme, statt der gewöhnlichen Leuchtgasflamme, im Spectralapparat minutenlang hervortreten lässt. Da mir bald von solch' thalliumreichem Kiese stammender Schlamm eine grössere

*) S. dies. Journ. LXXXVIII, 192: über den Verkauf desselben.

Quantität zu verarbeiten Gelegenheit gegeben werden wird, so hoffe ich, auch hierüber meine Erfahrungen demnächst mittheilen zu können, indem eine jede Bleikammerschlammsorte, je nach der chemischen Constitution der Kiese, aus der sie entstanden, bezüglich der Gewinnung von Thallium, anders behandelt sein will. So wird z. B. die von mir weiter unten näher erörterte, seither bei der Inangriffnahme des Schlammes aus Oker befolgte Gewinnungsmethode des Thalliums, bei Verarbeitung von aus anderen Bezugsquellen stammenden Bleikammerablagerungen wahrscheinlich in manchen Punkten abgeändert werden müssen. In dem Schlamme von Oker finde ich z. B. eine ziemliche Quantität von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und von Selen, während ich bisher in dem aus Aachen erhaltenen Bleikammerschlamme keinen dieser beiden Stoffe habe entdecken können. Das in der Zwickauer Schwefelsäurefabrik zur Verwendung kommende Rohmaterial besteht aus einer Art schwarzer Blende, die völlig thalliumfrei, aber ausserordentlich selenhaltig ist. Dass ferner der bei Verbrennung von Kiesen überhaupt entstehende Kammerschlamm sich mehr oder weniger stark *arsenikhältig* erweist, besonders wenn er einer der vorhin erwähnten Vorkammern entnommen worden war, ist leicht erklärlich, da wohl schwerlich ein Schwefelkies gefunden werden dürfte, in welchem sich nicht, wenigstens Spuren von Arsenik nachweisen liessen. Ja selbst in mancher aus Kiesen bereiteten *Schwefelsäure* des Handels habe ich, trotz ihrer Gewinnung bei einem Kammersystem *mit geräumiger Vorkammer*, theils *Arsenik*, theils *Thallium* direct nachweisen können. Bisher war man fast allgemein der Ansicht, die Trübung, respective der weisse Niederschlag, welcher entsteht, wenn man mancher Schwefelsäure des Handels etwas reine Salzsäure zusetzt, rühre lediglich von einem Gehalt von *Blei* her; in vielen Fällen mag diess allerdings wohl der Fall sein, aber in manchen Fällen wird man bei genauer Prüfung, besonders wenn man sich angelegen sein liess, eine etwas grössere Quantität solcher Säure mit Salzsäure zu behandeln, finden, dass der dabei resultirende weisse Niederschlag nicht aus Chlorblei, sondern vorwaltend aus *Chlorthallium* besteht. In dem Schlamme,

welcher sich bei Verarbeitung von *Rohschwefel*, dessgleichen von *Kupferschiefer* oder von *Blende* in den Bleikammern erzeugt hatte, habe ich niemals Thallium entdecken können.

Als nie trügender Wegweiser zur steten Verfolgung und Erkennung kaum wägbarer Spuren des mehrgenannten interessanten Elementarstoffes, sei es in einem Schwefelkiese oder in einem Bleikammerschlamme, hat sich mir seine bei der optischen Prüfung in so charakteristischer Weise auftretende smaragdgrüne Spectrallinie erwiesen, die, meinen Beobachtungen zufolge, mitten zwischen der Fraunhofer'schen Linie E und b, oder wenn ich die gelbe Hauptlinie vom Natrium genau auf den 100. Theilstrich meiner Salleron'schen photographischen Mikrometerscale einstelle, zwischen dem 115. und 116. Theilstrich zu liegen kommt, und sowohl mit einer der Baryumlinien, wie mit einer der grünen Bleilinien coindicirt, sich aber hinsichtlich ihrer Farbenintensität, Schärfe und Helligkeit wesentlich von diesen beiden letzteren unterscheidet, und auch nicht leicht mit der früher von mir entdeckten grünen *Fluorlinie, die einen Grad weiter* nach dem violetten Ende des Spectrums hin, nämlich beim 117. *Theilstrich* auftritt, verwechselt werden kann. Als ein eben so feines Reagens wie das optische auf thalliumhaltige *feste* Verbindungen, habe ich eine Auflösung von *Jodkalium* für kaum wägbare Spuren einer Thalliumverbindung auf sogenanntem *nassen* Wege erkannt. Salzsolutionen, die so wenig von einer Thalliumverbindung enthielten, dass ein Paar Tropfen davon auf einem Platindrahtöhr in die nicht leuchtende Gasflamme langsam eingeführt, mit dem Spectroskop keine deutlich erkennbare Reaction hervorbrachten, gaben sich noch ganz deutlich bei Zusatz eines einzigen Tropfen mässig concentrirter Jodkaliumlösung, durch Gelbfärbung, respective Fällung eines hellgelben Niederschlags, als thalliumhaltig zu erkennen.

Begüglich mancher seiner *chemischen* Eigenschaften nähert sich das Thallium, trotz seines grossen specifischen Gewichts (11,8), doch auffallend den Alkalien. Dass es eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff habe, erkennt man schon an seinem Verhalten zu gewöhnlichem destillirten Wasser. Bewahrt man es nämlich, etwa in

Gestalt dünner bandartiger Streifen, oder noch besser in ganz fein zertheiltem Zustande, d. h. so wie man es bei der Reduction einer concentrirten Lösung seines schwefelsauren Salzes mittelst Zink hervorgehen sieht, einige Zeit lang unter einer dünnen Schicht gewöhnlichen lufthaltigen *destillirten* (nicht Brunnen-) Wassers auf, so zeigt letzteres *eine auffallend starke alkalische Reaction*, in Folge der Bildung von leichtlöslichem Thalliumoxyd. Diese Eigenschaft theilt es sonach mit dem in mancher anderen Beziehung ihm wiederum verwandten Blei, von dem bekannt ist, dass es im reinen, blankgescheuerten Zustande (etwa in Form einer dünnen Folie) circa ¼ bis ½ Stunde in destillirtes Wasser einige Zoll tief eingehängt, schon innerhalb dieser kurzen Zeit eine auffallend grosse Menge unlöslichen Bleioxydhydrats an seiner dem Wasser ausgesetzten, respective zugewandten Oberfläche absondert, während es in einem *gewöhnlichen Kalkerdesalze haltigen Quellwasser* (d. h. in jeder Art gewöhnlichen Trinkwassers) keine Spur einer solchen Oxydabsonderung, wie lange die Metallfolie auch in solchem Wasser verweilen mag, erkennen lässt*). Bringt man absichtlich eine Portion solchen fein zertheilten Thalliummetalls auf ein Papierfilter, auf welchem man es des Tags über unter dem Zutritt der Luft mit etwa der doppelten Gewichtsmenge destillirten Wassers der Art benetzt und überschüttet, dass man die durch das Filter ablaufende Flüssigkeit immer wieder und zwar so lange auf das Filter zurückgiesst, bis endlich jede Spur des Metalls auf dem Filter verschwunden, dann hat man eine concentrirte Lösung des reinsten, stark alkalisch reagirenden, kohlensauren Thalliumoxyds erlangt, welche meist schon ohne fernerweite Einengung durch Abdampfen in langen schneeweissen ausserordentlich zerbrechlichen Krystallnadeln anschiesst. In einer verhältnissmässig kurzen Zeit kann man sich auf diese Weise besser und einfacher als auf irgend eine andere Art ein

*) Man vergleiche die schon vor circa 35 Jahren in Schweigg. Journ. für Chem. u. Phys. Bd. LIV, p. 324 von Dr. Wetzlar hierüber mitgetheilten und von mir vollkommen bestätigt gefundenen Beobachtungen.

ausserordentlich reines Präparat, aus welchem sich nachher alle übrigen Thalliumoxydsalze leicht darstellen lassen, bereiten*). Die Angabe Crookes's (man vergl. Liebig's Ann. der Chem. CXXIV, 211), dass sich bei Zusatz eines kohlensaures Alkalis zu der sauren Lösung des Chlorthalliums, *kohlensaures* Thalliumoxyd abscheide, beruht jedenfalls auf einem Irrthum, denn der auf diese Weise entstehende Niederschlag ist kein kohlensaures Thalliumoxyd, sondern eine andere complicirtere Verbindung. Völlig reine Thalliumoxydsalze, insbesondere das schwefelsaure und salpetersaure Thalliumoxyd werden, meinen Beobachtungen zufolge, weder von kaustischen noch von kohlensauren Alkalien gefällt. — Das in Wasser unlösliche, von Lamy näher beschriebene braune Thalliumoxyd (man vergl. dies. Journ. LXXXVIII, 174), welches man bei Fällung des Thalliumsesquichlorürs mittelst Aetznatrons entstehen sieht, scheint dasselbe zu sein, welches ich bei der elektrolytischen Zerlegung des schwefelsauren Thalliumoxyds an der *positiven*, aus einem Platinblech bestehenden, Elektrode, habe sich abscheiden sehen. Zersetzt man nämlich eine wässrige Lösung des genannten Salzes durch 3 oder 4 Bunsen'sche Elemente, so bemerkt man, während an der Kathode metallisches Thallium sich ablagert, sehr bald, dass sich die aus Platin bestehende Anode (ähnlich wie bei der elektrolytischen Zerlegung von Blei- oder Mangansalzen) mit einem braunen festhaftenden Ueberzuge bekleidet, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Lamy'schen braunen Oxyde identisch ist. — Unter den seither vorgeschlagenen Methoden, das Thallium aus seinen Verbindungen im metallischen Zustande abzuscheiden, habe ich keine praktischer befunden, als die, eine Lösung von nicht zuvor angesäuertem schwefelsauren Thalliumoxyd durch Hineinlegen von ganz reinen Zinkstäbchen zu reduciren. Die Ausscheidung des Metalls, nicht selten in schönen hellglänzenden büschelförmig vereinigten Krystallnadeln, beginnt fast augenblick-

*) Man vergleiche bezüglich der Darstellung des kohlensauren Thalliumoxyds die von F. Kuhlmann Sohn jüngst veröffentlichte Methode in dies. Journ. LXXXVIII, 175.

lich, und ist, was leicht durch eine spectroskopische Prüfung der über dem ausgeschiedenen Metalle befindlichen Salzsolution erkannt werden kann, gewöhnlich in ganz kurzer Zeit schon beendet.

Was nun schliesslich die Verarbeitung des mehrerwähnten Bleikammerschlammes aus der Schwefelsäurefabrik in Oker auf Thallium anlangt, so habe ich die nachfolgende Methode unter einer grossen Anzahl anderer von mir untersuchten als die am bequemsten zum Ziele führende erkannt. Man überschütte in einer geräumigen Porcellanschale den breiartigen röthlich gefärbten Schlamm mit der 4- bis 6fachen Gewichtsmenge destillirten Wassers, erhitze das Ganze zum Sieden und füge nach und nach, unter beständigem Umrühren mittelst eines Glasstabes, so viel gepulvertes kohlensaures Natron dazu, bis die Kohlensäureentwickelung gänzlich aufgehört und die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Man fährt hierauf mit dem Kochen unter fortwährendem Umrühren des Ganzen, *so lange fort*, bis die ursprünglich röthliche Farbe des Schlammes in eine mehr oder weniger intensiv *schwarze* (hauptsächlich von einem Quecksilberoxydulsalzgehalte im Schlamme herrührend) übergegangen ist. Jetzt bringt man den Schaleninhalt auf ein doppeltes Papierfilter, sammelt das Filtrat, süsst die auf dem Filter befindliche schwarze Masse einige Mal mit Wasser, welches man dem Filtrate nachgehends beifügt, aus, versetzt dann die gesammte Flüssigkeit mit einer kleinen Quantität feingepulverten Cyankaliums, kocht das Ganze einmal auf, filtrirt von Neuem und leitet nunmehr durch die klar filtrirte Flüssigkeit so lange wohlgewaschenes Schwefelwasserstoffgas, als sich noch schwarzes Schwefelthallium, in Gestalt voluminöser, am Boden des Gefässes leicht zusammenballender Flocken abscheidet. Dieses reinigt man durch Decantiren und nachheriges Aussüssen mit Wasser auf einem Papierfilter.

Nunmehr schreitet man zur ferneren Verarbeitung, respective Aufschliessung des bereits durch die Behandlung mittelst kohlensaurer Natronlösung in eine schwarze Masse verwandelten Schlammes. Zu dem Ende kocht man denselben, erforderlichen Falles einige Male, recht anhaltend

mit einer mässig concentrirten Lösung von *Oxalsäure* aus, überhaupt so oft, als der von der Flüssigkeit abfiltrirte und ausgesüsste Rückstand bei der spectroskopischen Prüfung die charakterische grüne Linie nur noch ganz schwach hervortreten lässt. Das gesammte saure Filtrat wird hierauf in der Siedhitze durch Eintragen von gepulvertem kohlensauren Natron bis zu einer deutlich hervortretenden alkalischen Reaction übersättigt, sodann eine hinreichende Quäntität fein gepulverten Cyankaliums hinzugefügt, einige Male das Ganze aufgekocht, filtrirt, und das Filtrat dann schliesslich, wie vorhin angegeben, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Das auf solche Weise gewonnene, noch ziemlich viel Schwefelquecksilber enthaltende Schwefelthallium behandelt man in der Siedhitze mit chemisch reiner, schwacher Salpetersäure (von 1,20 spec. Gew.), wobei das Thallium in Lösung übergeht, während das Schwefelquecksilber unangegriffen zurückbleibt. Die salpetersaure Lösung versetzt man hierauf mit etwas concentrirter Schwefelsäure, dampft das Ganze bis zur Trockne ab, löst den trocknen Rückstand in der Siedhitze in Wasser, filtrirt und gewinnt dann aus der etwas eingeengten erkalteten schwefelsauren Thalliumoxydlösung durch Einlegen von reinem Zink, das metallische Thallium in der vorhin erwähnten Gestalt. Läge einem daran, selbst die letzten Spuren von Thallium noch aus der durch Oxalsäure bereits fast erschöpften schwarzen Schlammasse zu gewinnen, so müsste man sich freilich zum Aufschliessen derselben des *Königswassers* in der Siedhitze bedienen, ein Verfahren, was sich indess wegen der dabei massenhaft auftretenden erstickenden Dämpfe und der im Ganzen genommen sich kaum lohnenden Ausbeute dabei schwerlich empfehlen dürfte.

Die directe Verarbeitung eines noch so thalliumreichen Schwefelkieses, nach der von Crookes empfohlenen Methode, z. B. des bei Theux in Belgien vorkommenden, möchte ich, meinen Erfahrungen zufolge, als eine kaum irgendwie nennenswerthe Ausbeute gebend, Niemandem empfehlen.

II. Gewinnung des Thalliums aus einem Flugstaube, der sich bei Verarbeitung von Pyriten aus Theux, in einer Schwefelsäurefabrik unweit Stolbergs bei Aachen, dicht hinter dem Kiesofen in einem Kanale abgesetzt hatte.

Gleich nach Beendigung vorstehenden Aufsatzes erhielt ich von meinem sehr verehrten Freunde, Dr. Hasenclever in Aachen, eine reichliche Quantität einer Art Flugstaub, welcher sich in obengenannter Fabrik bei der Erzeugung von schwefliger Säure aus belgischen Pyriten in einem weiten Kanale dicht hinter dem Kiesofen angesammelt hatte und nach vorläufig angestellter spectralanalytischer Untersuchung eine reichliche Ausbeute an Thallium zu versprechen schien. Derselbe hat eine blassröthliche Farbe, erscheint ziemlich trocken, besteht grösstentheils aus schwefelsaurem Zinkoxyd, schwefelsaurem *Eisenoxyd*, untermischt mit etwas schwefelsaurem Thalliumoxyd, Kohlentheilchen, Sand u. s. w. Auf zweierlei Art gelang es mir, daraus das Thallium, fast bis auf die letzte Spur, mit Leichtigkeit zu gewinnen.

Kocht man nämlich in einer Porcellanschale den aufs *allerfeinste* zerriebenen Flugstaub mit dem 4fachen Gewichte destillirten Wassers tüchtig aus, legt dann in das wiederum vollkommen erkaltete ziemlich sauer reagirende Filtrat mehrere dicke Stangen (nicht dünne Bleche) reinen Zinks, so sieht man schon innerhalb 8 bis 12 Stunden alles darin enthaltene Thallium in Gestalt eines schweren, lockeren, schwarzen Pulvers, welches zum Theil auch die Zinkstangen dicht umkleidet, sich absetzen. Gleichzeitig scheidet sich während dieser Zeit auch etwas Zinkoxydhydrat mit ab, welches jedoch wegen seiner geringeren Schwere leicht von jenem Metallstaube durch Abschlämmen mit Wasser entfernt werden kann. Man hat dann nach dem gehörigen Auswaschen des Thalliumpulvers nur nöthig, dasselbe in verdünnter Schwefelsäure (unter Hinzufügung einiger Tropfen Salpetersäure) in der Siedhitze aufzulösen, die Lösung bis zur Trockne abzudampfen, wiederum in siedendem Wasser aufzunehmen und in die erkaltete reine säurefreie

schwefelsaure Thalliumoxydlösung dann von Neuem einige Stücke destillirten Zinks einzutragen. Schon nach Verlauf von etwa $\frac{1}{2}$ Stunde wird sich das Thallium, und zwar oft in schönen metallisch glänzenden Nadeln, bis auf die letzte Spur abgeschieden haben. Die Ausbeute an reinem Thallium war eine ausserordentlich grosse, sie betrug nahezu $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ p.C.

Nach der zweiten von mir in Ausführung gebrachten im Ganzen genommen eine etwas geringere Ausbeute an Metall gebende Methode, kocht man den ganz fein zerriebenen Flugstaub mit Wasser aus, filtrirt, neutralisirt das ins Sieden gebrachte Filtrat, unter stetem Umrühren, mit kohlensaurem Natron, und zwar bis zu stark vorwaltender alkalischer Reaction, fügt hierauf eine nicht zu spärliche Menge unterschwefligsaures Natron hinzu, kocht einige Mal auf, filtrirt und leitet dann durch das Filtrat einen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases. Durch nachheriges schwaches Erhitzen der Flüssigkeit sondert sich das anfangs in feinen Partikelchen auftretende Schwefelthallium in dicken Flocken ab. Man süsst es hierauf aus und verarbeitet es dann auf die im vorigen Aufsatze angegebene Weise zu Metall.

Da das feuchte Schwefelthallium sich ungemein schnell säuert, respective zersetzt, so thut man gut, es bei Zutritt der Luft nicht länger auf einem Papierfilter auszusüssen, als eben zu seiner Reindarstellung nöthig ist.

Den durch die Neutralisation mittelst kohlensaurem Natron erhaltenen ockergelben, grösstentheils aus kohlensaurem Zink- und Eisenoxyd bestehenden, aber noch immer etwas thalliumhaltigen Rückstand kocht man von Neuem mit einer etwas concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron aus, filtrirt, setzt dem Filtrate einige Tropfen Aetznatronlösung zu und leitet dann durch dasselbe einen Strom Schwefelwasserstoff. Diese letztere Methode dürfte sich, schon wegen der geringeren Ausbeute an Thallium, die sie giebt, und der Beanspruchung einer längeren Zeitdauer weniger empfehlen als die vorhin erwähnte.

III. Ueber das Verhalten des Silberoxyds zu verschiedenen Stoffen.

Schon vor einigen Jahren*) habe ich auf ein merkwürdiges Verhalten des staubtrocknen *Silberoxyds* zu gewöhnlichen Gewürznelkenöl aufmerksam gemacht. Seitdem habe ich mehrfach Gelegenheit gehabt, dieses mit so grosser Leichtigkeit seinen Sauerstoff an andere Körper abtretende Oxyd auch noch auf verschiedene andere, insbesondere feste Stoffe einwirken zu lassen. Da Untersuchungen der Art, meines Wissens, zur Zeit noch nicht angestellt wurden, so dürften vielleicht selbst diese wenigen von mir bis jetzt ermittelten Thatsachen schon geeignet sein, zu noch umfangreicheren Forschungen in dieser Richtung Veranlassung zu geben.

Es ist bekannt, dass die höheren Oxydationsstufen des Bleis, des Mangans, des Baryums u. s. w. beim Zusammentreffen mit brennbaren Stoffen nicht selten einen Theil ihres Sauerstoffs schon bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur unter Feuererscheinung an diese abgeben, und aus diesem Grunde auch, unter anderen das Bleisuperoxyd, in der Zündholzfabrikation eine sehr belangreiche Bedeutung gewonnen. Vom *Silberoxyd* kannte man aber bis jetzt nichts Aehnliches der Art, und doch dürfte dasselbe hinsichtlich seiner oxydirenden Eigenschaft dem Bleisuperoxyde nicht nur nicht nachstehen, sondern dasselbe in vielen Fällen sogar an Wirksamkeit noch übertreffen.

Folgende von mir ermittelte Thatsachen bestätigen diess vollkommen.

1) Reibt man in einem Porcellanmörser 2 Theile (dem Raume nach) staubtrocknes Silberoxyd mit 1 Theil sogenanntem *Goldschwefel* zusammen, so sieht man das Gemisch sich ungemein leicht entzünden, ja schon, indem man beide Stoffe auf Schreibpapier mit der flachen Messerklinge innig mischt und dann durch schwaches Reiben eine mässig starke Friction ausübt. Das Gleiche erfolgt beim Zusam-

*) Dies. Journ. LXXVI, 241.

menreiben von Silberoxyd mit fein gesiebtem *schwarzen Schwefelantimon*, mit *Realgar* und *Auripigment* in den genannten Verhältnissen.

2) *Amorpher Phosphor* mit Silberoxyd auf Schreibpapier zusammengerieben entzündet sich mit grosser Leichtigkeit, dessgleichen mit *Tannin*, nicht aber mit Gallussäure.

3) Durch Benetzen des staubtrocknen Silberoxyds mit einem Tropfen *Phenylsäure* oder mit einem Tropfen aus Buchenholztheer bereitetem *Kreosot* entsteht fast augenblicklich, unter Funkensprühen, eine partielle Reduction des Silberoxyds.

4) Beim Zusammenreiben von Silberoxyd und *Schwefelmilch* in einem Porcellanmörser entzündet sich letztere eben so leicht, wie wenn Bleisuperoxyd mit Schwefelblumen einer Friction unterworfen werden; dasselbe geschieht beim Zusammenreiben mit *Selen*.

IV. Ueber ein vanadinhaltiges Bohnerz aus der Grube „Bartelszeche", unweit Salzgitter.

In allen von mir bis jetzt untersuchten unter dem Namen „Bohnerze" bekannten Eisensteinen habe ich ohne alle Ausnahme einen Vanadingehalt nachweisen können, und zwar in einer verhältnissmässig grösseren Menge, als diess bisher geschehen, wenn ich das betreffende Material in fein gepulvertem Zustande, statt mit Aetznatron (nach der Angabe Deville's) oder mit Salpeter (nach der Angabe Wöhler's), vielmehr *mit einem Gemische von beiden* eine kurze Zeit lang der Rothglühhitze aussetzte. Auf diese Weise konnte ich Bohnerze von den verschiedensten Fundorten, insofern deren Hauptmasse aus Eisenoxydhydrat, Thonerde und Kieselsäure bestand, mit grosser Leichtigkeit aufschliessen. Laugt man die geglühte Masse mit siedendem Wasser aus, versetzt dann das Filtrat vorsichtig, so, dass dasselbe eine schwache alkalische Reaction behält, mit reiner, untersalpetersäurefreier Salpetersäure, so scheidet sich der grösste Theil der Thonerde und der Kieselsäure ab. Fügt man hierauf zu der abermals filtrirten, in den

[illegible] eine Auf-
[illegible] sich unlöslicher
[illegible] durch Digestion
[illegible] bekannte Weise
[illegible] Salze mit Leichtigkeit
[illegible]

[illegible] V[illegible] aus der
[illegible] Bohn-
[illegible] ich nicht
[illegible] Mi-
[illegible] Bekannt-
[illegible] sich durch
[illegible] kommt,
[illegible] und Phosphor-
[illegible] Vanadingehalt
[illegible] entscheiden.

V. Ueber die Einwirkung des elektrischen Inductionsstromes auf verschiedene Gase.

Bei dem Hindurchleiten eines mittelst des kleineren Ruhmkorff'schen Apparates erzeugten Funkenstromes durch verschiedene in helle weisse Glasflaschen eingeschlossene Gase habe ich folgende zum Theil recht interessante Erscheinungen wahrgenommen, die sich an Beobachtungen ähnlicher Art anderer Experimentatoren anreihen mögen.

In trockenem Wasserstoffgase erscheint der Funkenstrom purpurroth *ohne* Flammensaum; die Elektroden können in weit grösserer Distanz sich gegenüberstehen, als in atmosphärischer Luft; Wasserstoffgas ist mithin als ein relativ besserer Elektricitätsleiter anzusehen, als atmosphärische Luft.

In kohlensaurem Gase müssen die beiden Platinelektroden weit mehr genähert werden, um einen Funkenstrom auftreten zu sehen als in Wasserstoffgas; derselbe ist ganz schwach leuchtend und *ohne* Flammensaum; ist dem Gase aber die geringste Menge Wasserdampf beigemischt, so be-

ıerkt man einen schwachen Flammensaum; das Gas wird, ie es scheint, *nicht zerlegt*.

In gewöhnlichem *Steinkohlenleuchtgase* erscheint der Funenstrom mehr *weiss* gefärbt mit ganz schwachem Flammenıum umgeben; nach längerer Einwirkung bemerkt man ı der negativen Elektrode Kohle sich abscheiden, deren lenge in kurzer Zeit zunimmt und endlich in Gestalt eines *ünnen, schwarzen, dendritenartig gezackten* Fadens bis zur ositiven Elektrode hinüberwächst.

In einem mit starker Lichtintensität brennenden, *sehr ohlenstoffreichen Leuchtgase*, welches aus Bogheadkohle und arzigem Holz bereitet worden (dem der Frankfurter Gasıstalt) erscheint der Funkenstrom mit einem *hellweiss* gerbten Lichte, umgeben von einem voluminösen, gleichfalls ellweiss gefärbten Flammensaum, während an der negaven Elektrode schnell Kohle in Masse sich anhäuft und ı Gestalt eines dicken Fadens rasch bis zur positiven lektrode hinüberwächst; gleichzeitig erfüllt sich die Glasasche, in welcher das Gas dem Inductionsstrome ausgesetzt ird, mit unendlich zartem Kohlenstaube, der nach einigem ndauern des Stromes in dünnen haarförmigen Fäden an ie Innenwände der Flasche sich anhängt.

Im *Sauerstoffgase* entsteht ein *violett* gefärbter Funkenrom ohne Flammensaum; das Gas wird dabei in kurzer eit in den negativ-activen Zustand (in Ozon) verwandelt; ie Elektroden müssen in dem Gase einander weit näher ebracht werden, um den Funkenstrom einzuleiten, als in ner Atmosphäre von Wasserstoffgas.

Im *Kohlenoxydgase* ist der Funkenstrom nicht besonders uffallend gefärbt, jedoch mit einem ganz schwachen lichtimmelblauen Flammensaume umgeben.

In *chlorwasserstoffsaurem Gase* findet gleichfalls keine esonders auffallende Färbung des Funkenstromes statt; er Flammensaum fehlt, und die Elektroden müssen zur Jeberleitung der Funken einander *ausserordentlich genähert* rerden.

In einem Gemenge von *feuchter schwefliger Säure und Kohlensäure*, wie man dasselbe beim Erhitzen von Kohlenulver und concentrirter Schwefelsäure erhält, muss man

die Elektroden einander sehr nähern, um einen Funkenstrom zu Wege zu bringen; derselbe erscheint *prachtvoll himmelblau.*

Im *Ammoniakgase* entsteht ein ganz feiner blass rosarother Funkenstrom mit *grossem* gelblichen Flammensaum.

In trocknem *Schwefelwasserstoffgase* entsteht, jedoch nur bei grosser Annäherung der Elektroden, ein intensiv blau gefärbter Funkenstrom, unter gleichzeitigem Ausstossen eines weissen Dampfes; dieser Dampf besteht aus höchst fein zertheiltem Schwefel, der sich nach und nach an alle Innenwände der Glasflasche anlegt und auch die Platinelektroden nach einiger Zeit überzieht und sie dadurch *völlig nichtleitend* macht; der Funkenstrom hat daher nur eine verhältnissmässig kurze Dauer.

Im *Antimonwasserstoffgase* erscheint der Funkenstrom *purpurroth* mit einem ganz schwachen kaum wahrnehmbaren gelbbläulichen Flammensaum. Die Elektroden können in diesem Gase, gleichwie in reinem Wasserstoffgase weiter von einander entfernt werden, als in atmosphärischer Luft; die die Elektroden umhüllenden Glasröhren*) überziehen sich sehr bald mit einem Anfluge, und zwar die die negative Elektrode einschliessende Röhre mit einem *schwarzen*, die die positive Elektrode umgebende mit einem *schmutziggelb* gefärbten Anfluge.

IV.

Der Kaiserbrunnen und der Ludwigsbrunnen zu Homburg vor der Höhe

sind von R. Fresenius analysirt worden. Aus der darüber erschienenen Schrift: „Analyse des Kaiserbrunnens und des Ludwigsbrunnen zu Homburg vor der Höhe von Prof. Dr.

*) Die Platinelektroden zu obigen Versuchen bestanden in sogenen Wollaston'schen Röhren.

. Fresenius, Herzogl. Nass. Geh. Hofrath. Wiesbaden, . W. Kreidel's Verlag 1863", entnehmen wir folgende esultate:

1) Der *Kaiserbrunnen.* Das kläre Wasser befindet sich urch reichliche Gasentwickelung in stets lebhafter Bewe- ung. Die Quelle liefert pro Tag 1014 Liter Wasser und)4 Liter Gas. Der Geschmack des Wassers ist salinisch, bhaft prickelnd, beim Schlürfen an Schwefelwasserstoff er- nernd. Das Wasser riecht schwach nach Schwefelwasser- off. Die Temperatur liegt zwischen 11,4° (Novbr. 1859) nd 11,6° (April 1861). Das spec. Gew. nach Fresenius' euer Methode bestimmt betrug bei 17° 1,00827.

Der Homburger Kaiserbrunnen enthält:

I Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) in wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Chlornatrium	7,17703	55,11959
Chlorkalium	0,25130	1,92998
Chlorlithium	0,01509	0,11589
Chlorammonium	0,01500	0,11520
Chlorcalcium	0,54803	4,20887
Chlormagnesium	0,41962	3,22268
Jodmagnesium	0,00002	0,00015
Brommagnesium	0,00024	0,00184
Schwefelsauren Kalk	0,01540	0,11827
Schwefelsauren Baryt	0,00187	0,01436
Kohlensauren Kalk	0,92320	7,09018
Kohlensaure Magnesia	0,04784	0,36742
Kohlensaures Eisenoxydul	0,02343	0,17995
Kohlensaures Manganoxydul	0,00154	0,01183
Phosphorsauren Kalk	0,00055	0,00422
Kieselsäure	0,01481	0,11374
Summe der festen Bestandth.	9,45497	72,61417
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,44075	3,38496
Kohlensäure, völlig freie	2,76186	21,21108
Schwefelwasserstoff	0,00016	0,00123
Summe aller Bestandtheile	12,65774	97,21144

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Strontian, Spur.
Cäsiumoxyd, sehr geringe Spur.
Rubidiumoxyd, geringe Spur.
Thonerde, äusserst geringe Spur.

Nickeloxydul, äusserst geringe Spur.
Kobaltoxydul, geringe Spur.
Kupferoxyd, Spur.
Antimonoxyd, geringe Spur.
Arsensäure, unendlich geringe Spur.
Borsäure, geringe Spur.
Fluor, sehr geringe Spur.
Flüchtige organische Säuren, sehr geringe Spuren.
Nichtflüchtige organische Stoffe, geringe Spuren.
Stickgas, Spur.
Leichtes Kohlenwasserstoffgas, geringe Spur.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Chlornatrium	7,17703	55,11959
Chlorkalium	0,25130	1,92998
Chlorlithium	0,01509	0,11589
Chlorammonium	0,01500	0,11520
Chlorcalcium	0,54803	4,20887
Chlormagnesium	0,41962	3,22268
Jodmagnesium	0,00002	0,00015
Brommagnesium	0,00024	0,00184
Schwefelsauren Kalk	0,01540	0,11827
Schwefelsauren Baryt	0,00187	0,01436
Doppelt-kohlensauren Kalk	1,32941	10,20988
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0,07290	0,55988
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,03232	0,24822
„ „ Manganoxydul	0,00213	0,01636
Phosphorsauren Kalk	0,00055	0,00422
Kieselsäure	0,01481	0,11374
Summe	9,89472	75,99913
Kohlensäure, völlig freie	2,76186	21,21108
Schwefelwasserstoff	0,00016	0,00123
Summe aller Bestandtheile	12,65774	97,21144

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a)

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure.

In 1000 C.C. Wasser	1471,88 C.C.
Im Pfund, gleich 32 Cub.-Z.	47,10 Cub.-Z.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure.

In 1000 C.C. Wasser	1706,7 C.C.
Im Pfund, gleich 32 Cub.-Z.	54,6 Cub.-Z.

c) Das Schwefelwasserstoffgas.

In 1000 C.C. Wasser	0,1050 C.C.
Im Pfund, gleich 32 Cub.-Z.	0,0034 Cub.-Z.

Untersuchung der Gase, welche aus dem Kaiserbrunnen mit dem Wasser ausströmen.

Ich habe oben bereits erwähnt, dass aus dem Kaiserbrunnen mit dem Wasser grosse Mengen freien Gases entströmen, auf 2 Vol. Wasser etwa 1 Vol. Gas.

140 C.C. dieses Gases, der Quelle am 18. Septbr. 1860 entnommen, liessen durch Kalihydrat unabsorbirbares Gas, reducirt auf Quellentemperatur 5,1 C.C.

140 C.C. liesen an demselben Tage unabsorbirt	5,1 „
140 „ „ am 9. April 1861	5,1 „
140 „ „ an demselben Tage	4,7 „
Mittel	4,98 C.C.

entsprechend 3,56 p.C.

Eine grössere Menge solchen unabsorbirbaren Gases, an der Quelle über Kalilauge (welche die Kohlensäure und eine Spur Schwefelwasserstoff absorbirte) aufgefangen und in zugeschmolzenen Glasröhren transportirt, wurde einer sorgfältigen Gasanalyse unterworfen; es erwies sich als Stickgas, frei von Sauerstoff, aber eine kleine Menge leichten Kohlenwasserstoffs enthaltend. Die Anwesenheit des letzteren wurde sowohl durch Verpuffung des Gases mittelst Sauerstoffs und Wasserstoffs, als auch dadurch nachgewiesen, dass das von Kohlensäure völlig freie Gas, in langsamem Strome über glühendes Kupferoxyd, dann in Barytwasser geleitet, eine geringe Menge kohlensauren Baryts erzeugte. Letzteren Weg wählte ich auch zur quantitativen Bestimmung des leichten Kohlenwasserstoffgases.

11,7 C.C. des von Kohlensäure gänzlich freien unabsorbirbaren Gases, bei 0° und 760 Mm., lieferten 0,0052 Grm. aus dem erzeugten kohlensauren Baryt dargestellten schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,00036 Grm. leichtem

Kohlenwasserstoff oder 0,502 C.C. bei 0° und 760 Mm. — Somit sind in 100 Vol. des durch Kalihydrat unabsorbirbaren Quellengases 4,29 Vol. leichtes Kohlenwasserstoffgas und in 3,56 Vol. 0,15 Vol.

Das aus dem Kaiserbrunnen frei ausströmende Gas besteht somit in 100 Vol. aus:

Kohlensäure	96,44
Stickgas	3,41
Leichtem Kohlenwasserstoffgas	0,15
Schwefelwasserstoff	Spur
	100,00

2) Der *Ludwigsbruunen.* Das Wasser ist klar, schäumend. Die Quelle liefert in der Stunde 1800 Liter Wasser, 487 Liter Gas. Der Geschmack ist mässig salinisch, stark prickelnd, erfrischend angenehm; das Wasser ist geruchlos. Die Temperatur fand sich = 11,9°, das spec. Gew. bei 17° = 1,006944.

Der Homburger Ludwigsbrunnen enthält:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Chlornatrium	5,11920	39,31546
Chlorkalium	0,23551	1,80872
Chlorlithium	0,01036	0,07956
Chlorammonium	0,00511	0,03924
Chlorcalcium	0,46852	3,59823
Chlormagnesium	0,37430	2,87462
Jodmagnesium	0,00001	0,00008
Brommagnesium	0,00056	0,00430
Salpetersaures Kali	0,00277	0,02127
Schwefelsauren Kalk	0,01248	0,09585
Schwefelsauren Baryt	0,00270	0,02074
Kohlensauren Kalk	0,79643	6,11658
Kohlensaure Magnesia	0,02922	0,22441
Kohlensaures Eisenoxydul	0,01062	0,08156
Suspendirtes Eisenoxydhydrat	0,00201	0,01544
Kohlensaures Manganoxydul	0,00123	0,00945
Phosphorsauren Kalk	0,00051	0,00392
Kieselsäure	0,01236	0,09492
Summe der festen Bestandtheile	7,08390	54,40435
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,37023	2,84337
Kohlensäure, völlig freie	2,65344	20,37842
Summe aller Bestandtheile	10,10757	77,62614

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Strontian, Spur.
Cäsiumoxyd, sehr geringe Spur.
Rubidiumoxyd, geringe Spur.
Thonerde, äusserst geringe Spur.
Nickeloxydul, äusserst geringe Spur.
Kobaltoxydul, geringe Spur.
Kupferoxyd, Spur.
Antimonoxyd, geringe Spur.
Arsensäure, unendlich geringe Spur.
Borsäure, geringe Spur.
Fluor, sehr geringe Spur.
Flüchtige organische Säuren, sehr geringe Spuren.
Nicht flüchtige organische Stoffe, geringe Spuren.
Stickgas, Spur.
Leichtes Kohlenwasserstoffgas, geringe Spur.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 100 Theilen.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Chlornatrium	5,11920	39,31546
Chlorkalium	0,23551	1,80872
Chlorlithium	0,01036	0,07956
Chlorammonium	0,00511	0,03924
Chlorcalcium	0,46852	3,59823
Chlormagnesium	0,37430	2,87462
Jodmagnesium	0,00001	0,00008
Brommagnesium	0,00056	0,00430
Salpetersaures Kali	0,00277	0,02127
Schwefelsauren Kalk	0,01248	0,09585
Schwefelsauren Baryt	0,00270	0,02074
Doppelt-kohlensauren Kalk	1,14686	8,80789
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0,04452	0,34191
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,01465	0,11251
Suspendirtes Eisenoxydhydrat	0,00201	0,01544
Doppelt-kohlensaures Manganoxydul	0,00170	0,01306
Phosphorsauren Kalk	0,00051	0,00392
Kieselsäure	0,01236	0,09492
Summe	7,45413	57,24772
Kohlensäure, völlig freie	2,65344	20,37842
Summe aller Bestandtheile	10,10757	77,62614

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a).

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure.

In 1000 C.C. Wasser	1414,9 C.C.
Im Pfund = 32 Cub.-Z.	45,28 Cub.-Z.

b) Die freie und halb gebundene Kohlensäure.

In 1000 C.C. Wasser	1612,5 C.C.
Im Pfund = 32 Cub.-Z.	51,60 Cub.-Z.

Untersuchung der Gase, welche aus dem Ludwigsbrunnen mit dem Wasser ausströmen.

Die aus dem Ludwigsbrunnen frei ausströmenden Gase betragen wie oben mitgetheilt in der Minute durchschnittlich 8,122 Liter, und das Verhältniss von Wasser zu Gas ergab sich wie 100 Vol. zu 27 Vol.

Die Qualität des Gases wurde zu verschiedenen Zeiten untersucht.

Am 18. Septbr. 1860 liessen 140 C.C. der Quellengase durch Kalilauge unabsorbirbaren Rückstand im Mittel von drei gut übereinstimmenden Versuchen 6,5 C.C. entsprechend 4,61 p.C.

Am 8. April 1861 liessen 140 C.C. der Quellengase in zwei Versuchen je 8,0 C.C. entsprechend 5,71 p.C.

Die Gasmessungen fanden bei Quellentemperatur statt oder wurden auf solche reducirt.

Das am 8. April 1861 gesammelte von Kalilauge nicht absorbirbare Gas bestand aus Stickgas und einer geringen Menge leichten Kohlenwasserstoffgases. Die Untersuchung desselben wurde nach der beim Kaiserbrunnen beschriebenen Methode vorgenommen. 21,24 C.C. des Gases, auf 0° und 760 Mm. reducirt, lieferten 0,0025 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,00017 Grm. leichtem Kohlenwasserstoff, oder 0,238 C.C. bei 0° und 760 Mm. Somit sind in 100 Vol. des durch Kalilauge nicht absorbirbaren Gases enthalten 1,12 Vol. leichtes Kohlenwasserstoffgas, und in 5,71 Vol. 0,064 Vol.

Das aus dem Ludwigsbrunnen frei ausströmende Gas besteht somit in 100 Vol. aus:

Kohlensäure	94,290 Vol.
Stickgas	5,646 „
Leichtem Kohlenwasserstoffgas	0,064 „
	100,000 Vol.

V.

Ueber einige Eigenschaften der Alkohole.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. LVI, p. 841.)

Das Studium der Bildung der Aether führt zu schönen und bestimmten Beobachtungen, welche geeignet sind, die chemische Function der Alkohole zu charakterisiren. Die wahren Alkohole, diejenigen, welche alle Chemiker als solche erkennen, vereinigen sich direct mit den Säuren; die Verbindungen entstehen langsam, aber regelmässig, bilden sich auch in Gegenwart einer grossen Menge Wasser und nur in bestimmten Verhältnissen, welche hauptsächlich abhängig sind von den Aeq. der Säuren und der Alkohole und nicht von ihren Affinitäten. Diess sind eben so allgemeine und nothwendige Erscheinungen als die, welche die salzartigen Verbindungen charakterisiren.

Ich glaubte es sei zweckmässig mit verschiedenen neutralen Substanzen die gleichen Versuche anzustellen, und wählte dazu solche aus den Hauptgruppen organischer Körper, von denen die einen den Alkoholen ähnlich, die anderen sehr verschieden davon sind, nämlich:

1) ein Aceton, 2) 2 Aldehyde, 3) einen einfachen Aether, 4) 2 Hydrate, die gewisse Aehnlichkeiten mit den Alkoholen zeigen, Terpin und Saligenin, 5) eine complexe Verbindung, das Salicin, 6) 2 Phenole.

1) Sehr reines Aceton, $C_6H_6O_2$	44,4	1,0 Aeq.	118 Std. bei 180°.
Essigsäure	55,6	1,2 „	

1 Grm. der Mischung sättigte vor dem Versuch Normalbarytlösung 61,9 C.C.

1 Grm. der Mischung sättigte nach dem Versuch Normalbarytlösung 61,8 C.C.

Es war daher keine einem Aether vergleichbare Verbindung gebildet worden.

2) Reines Aldehyd	37,5	1,0 Aeq.	118 Stunden auf 180°.
Essigsäure	62,5	1,22 „	

1 Grm. sättigte vor dem Versuch 69,3 C.C.
1 „ „ nach „ „ 78,4 „

Es hatte sich keine bestimmte Verbindung gebildet, die Acidität hatte sogar zugenommen, was sich durch eine Zersetzung des Aldehyds erklärt.

3) Campholsäure-Aldehyd (Campher)	70,3	1,0 Aeq.	114 Stunden bei 150°.
Essigsäure	29,7	1,08 „	

1 Grm. sättigte vor dem Versuch 33,2 C.C.
1 „ „ nach „ „ 33,0 „

Also auch hier war keine ätherähnliche Verbindung entstanden.

4) Der gewöhnliche Aether, C_4H_5O, mit reiner oder wasserhaltiger Essigsäure erhitzt (118 Stunden auf 180°) veranlasst eine Abnahme des Säuregrades um 4—5 p.C. entweder in Folge der Gegenwart von ein wenig Alkohol, der bei der Reinigung nicht entfernt worden ist, oder durch eine beginnende Bildung von Essigäther, ähnlich wie sie nach meinen frühern Versuchen schneller über 300° stattfindet.

5) Terpin, $C_{20}H_{20}O_4 + 2$ aq.	80,8	1,33 Aeq.	40 Std. bei 80°.
Essigsäure	19,2	1,0 „	

Keine Bildung einer festen Verbindung entweder weil keine Wirkung stattgefunden hatte, oder weil sie bei 80° zu langsam vor sich geht. Die Veränderlichkeit des Terpins gestattet jedoch kein Erhitzen auf 180° mit einer Säure.

6) Saligenin, $C_{14}H_8O_4$	63,8	1,0 Aeq.	40 Stunden bei 80°.
Essigsäure	36,2	1,16 „	

Gab eine Neutralisation von 7 p.C. Säure. Die Reaction war offenbar noch nicht beendigt, wegen Mangel an

Substanz konnte aber kein längerer Versuch gemacht werden. Man sieht, dass sich das Saligenin hier wie ein Alkohol verhält, was mit seiner regelmässigen Umwandlung in Aldehyd und Säure zusammen stimmt. Bis jetzt sprach man ihm diese Eigenschaft ab, weil dieser ausserordentlich veränderliche Körper sich unter dem Einfluss kräftiger Säuren in Wasser und Saliretin spaltet.

7) Salicin, $C_{26}H_{18}O_{14}$ 80,0 | 1,00 Aeq. } 40 Stunden bei 80°.
Essigsäure 20,0 | 1,08 „ }

Es wurden 14 p.C. Säure neutralisirt, was mit der allgemeinen Ansicht übereinstimmt, nach der das Salicin (Saligenin-Glykosid) als eine Art zusammengesetzter Alkohol betrachtet wird, welcher fähig ist, sich in derselben Weise mit Säuren zu verbinden, wie das Monoessigsäure-Glycerid.

8) Phenol, $C_{12}H_6O_2$ 68,3 | 1,37 Aeq.
Essigsäure 31,7 | 1,00 „

Nach 40 Stunden bei 160° neutralisirte Säure 6,1 p.C.
„ 136 „ „ 160° (Grenze) neutral. Säure 7,0 „

Phenol 72,0 | 1,64 Aeq.
Essigsäure 28,0 | 1,00 „

Nach 114 Stunden bei 150° neutralisirte Säure 9 p.C.

Phenol 55,9 | 1,64 Aeq.
Benzoësäure 44,1 | 1,00 „

Nach 40 Stunden bei 140° neutralisirte Säure 25,8 p.C.
„ 136 „ „ 140° (Grenze) neutral. Säure 26,7 „

9) Thymol, krystallisirt, $C_{20}H_{14}O_2$ 74,0 | 1,13 Aeq.
Essigsäure 26,0 | 1,00 „

Nach 114 Stunden bei 150° neutralisirte Säure 8 p.C.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass sich das Phenol und das ihm homologe Thymol direct mit Säuren, nach Art der Alkohole vereinigen. Die Verbindung hört bei einer gewissen Grenze auf, aber diese Grenzen sind enger bei den Phenolen als bei den Alkoholen. Die neutralisirte Menge ist 3 Mal geringer mit der Benzoësäure, und 10 Mal geringer mit der Essigsäure. Die zwei zu den Versuchen angewendeten Säuren haben ferner zwei sehr verschiedene Grenzen ergeben, während im Gegentheil die zwei Phenole sehr wenig von einander abweichend sind. Es zeigt sich daher im Ganzen, dass die Erscheinungen parallel mit denen

bei den wahren Alkoholen vor sich gehen; sie scheinen aber anderen Gesetzen zu folgen.

Endlich aber ergeben sich aus Vorstehendem neue Analogien und neue Verschiedenheiten zwischen den Phenolen und den Alkoholen, wonach man entweder die Phenole als eine specielle Classe der organischen Körper gegenüber der Classe der Alkohole oder als eine besondere Gruppe in der allgemeinen Classe der Alkohole betrachten muss.

VI.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-2} und seine Verbindung mit Brom.

Von

Eug. Caventou.

(Compt. rend. t. LVI, p. 712.)

In einer früheren Mittheilung (dies. Journ. LXXXIX, 317) habe ich ein krystallisirtes Tetrabromür beschrieben, das nach der Analyse dieselbe rohe Formel wie das zweifach-gebromte Butylenbromür, $C_4H_6Br_4$, hat. Auch habe ich a. a. O. die Versuche angegeben, nach welchen ich dasselbe als ein Isomeres des $C_4H_6Br_4$ betrachte.

Zur Vervollständigung dieses Studiums hielt ich es für interessant, den Kohlenwasserstoff C_4H_6 darzustellen und seine Verbindungen mit Brom zu untersuchen.

Ich untersuchte zunächst, ob dieser Kohlenwasserstoff nicht entsteht bei Zersetzung des Amylalkoholdampfes durch Wärme und liess zu diesem Zwecke die gasförmigen Zersetzungsproducte vor ihrer Verbindung mit Brom durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung gehen. Wenn sich der Kohlenwasserstoff C_4H_6 unter diesen Umständen gebildet hätte, so müsste er sich in der Kupferlösung be-

finden, die bekanntlich die Kohlenwasserstoffe $\text{€}_n H_{2n-2}$ absorbirt und die später erzeugten Bromüre hätten keine Krystalle in Lösung enthalten dürfen. Es findet aber das Gegentheil statt. Die Kupferlösung enthält nur ein wenig Acetylen und bei der fractionirten Destillation der Bromüre erhält man fast dieselbe Menge Krystalle wieder wie früher. Der Kohlenstoff $\text{€}_4 H_6$ entsteht also nicht bei Zersetzung des Amylalkoholdampfes und es liegt darin eine Bestätigung der früher ausgesprochenen Ansicht, dass das krystallisirte Bromür ein Substitutionsproduct des Butylenbromürs sei.

Das folgende Verfahren zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs ist dasselbe wie es Sawitsch zur Gewinnung des Allylens angewendet hat. Behandelt man nämlich Brombutylen mit Natriumäthylat bei 100° während einiger Stunden, so entsteht Bromnatrium, Alkohol und der gesuchte Kohlenwasserstoff:

$$\text{€}_4 H_7 Br + \left.\begin{matrix}\text{€}_2 H_5 \\ Na\end{matrix}\right\} \Theta = \left.\begin{matrix}B \\ Na\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\text{€}_2 H_5 \\ H\end{matrix}\right\} \Theta + \text{€}_4 H_6.$$

Derselbe ist flüssig unter 15° und verflüchtigt sich rasch, wenn er nicht in Eis aufbewahrt wird; er besitzt einen sehr starken etwas lauchartigen Geruch, siedet bei 18° und destillirt zwischen 18 und 24°. Seine Dampfdichte wurde gefunden = 1,936, berechnet ist sie = 1,868. Die Analyse führte zur Formel $\text{€}_4 H_6$.

Man sieht, dass dieser Kohlenwasserstoff neu ist und zur Reihe des Acetylens und Allylens gehört. Ich werde ihn *Crotonylen* nennen, um an seine Beziehungen zu der von Pelletier und meinem Vater entdeckten Crotonsäure zu erinnern. Diese Säure, $\text{€}_4 H_6 \Theta_2$, kann angesehen werden als ein Oxydationsproduct des Kohlenwasserstoffs $\text{€}_4 H_6$ und es existiren zwischen letzteren und dieser Säure dieselben Beziehungen wie zwischen dem Aethyliden (Radical des Aldehyds) und der Essigsäure:

$B_4 H_6$ Crotonylen.	$\text{€}_4 H_6 \Theta_2$ Crotonsäure.
$\text{€}_2 H_4$ Aethyliden.	$\text{€}_2 H_4 \Theta_2$ Essigsäure.

Brom verbindet sich sehr energisch mit $\text{€}_4 H_6$, wenn man das Brom tropfenweise in den Kohlenwasserstoff fallen

lässt und durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz kühlt. Man erhält eine Flüssigkeit, schwerer als Wasser, die geeignet gereinigt zwischen 148 und 158° destillirt unter Entwickelung von ein wenig Bromwasserstoffsäure und Zurücklassung eines kohligen Rückstandes. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_4H_6Br_2$ ausgedrückt.

Es ist also eine Verbindung von C_4H_6 mit nur 2 Aeq. Brom. Lässt man diese aber mehrere Tage in Berührung mit überschüssigem Brom, so bilden sich bald Krystalle, die man durch geeignete Reinigung erhalten kann, und welche ganz so krystallisirt sind, wie die des zweifach-gebromten Butylenbromürs. Wegen zu geringer Menge konnte ich nur das Brom bestimmen, dessen Quantität gut mit der Formel $C_4H_6Br_4$ übereinstimmte.

Obwohl die gefundene Zahl ebenso für die Formel $C_4H_4Br_4$ wie für $C_4H_6Br_4$ passt, gebe ich doch letzterer Formel den Vorzug, weil ich während der Bildung der Krystalle keine Entwickelung von Bromwasserstoffsäure beobachtet habe, und weil sie unter ähnlichen Umständen vor sich ging wie die der zweifach gebromten Butylenbromürkrystalle.

Ich erinnere daran, dass Berthelot in der Acetylsäurereihe ein Bromür mit 2 Aeq. Brom und Reboul ein solches mit 4 Aeq. Brom (welches er Bibromäthylenbromür nannte) aufgefunden haben.

Wenn auch das Studium der zwei Bromüre, welche ich aus der Reihe der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}, entsprechend der Butylsäurereihe, erhalten habe, noch unvollständig ist, so sprechen doch die wenigen Beobachtungen dafür, dass keine Identität zwischen den Bromüren des Kohlenwasserstoffs C_4H_6 und den Körpern stattfindet, welche ihnen in der Butylsäurereihe entsprechen. Das Bibrombutylen destillirt zwischen 140 und 150°, ohne sich zu zersetzen, das Bromür von C_4H_6 geht bei 148—158° über unter Bromwasserstoffentwickelung und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Das zweifach gebromte Butylenbromür und die a. a. O. beschriebenen Krystalle des Bromürs verflüchtigen sich in einer Schale der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt nicht merklich (beobachtet während 10 Monaten), während sich

das krystallisirte Bromür von C_4H_6 in 10—12 Tagen unter gleichen Umständen vollständig verflüchtigt.

Ich wünschte die Isomerie dieser verschiedenen Bromüre durch andere Versuche festzustellen, die schwer darzustellende erste Substanz stand mir aber nicht in genügender Menge zu Gebote.

VII.

Notizen.

1) Krystallisirtes Natronhydrat.

H. Rose theilte der Berliner Academie am 25. Juni d. J. mit, dass es Herrn Otto Hermes gelungen sei, mit Leichtigkeit grosse Mengen von *krystallisirtem Natronhydrat* darzustellen. Die ersten Krystalle, die er erhalten hatte, waren bei einer Temperatur von —8° C. aus einer concentrirten Natronlösung angeschossen. Man kann sie aber auch bei 0° aus einer Lösung vom spec. Gew. 1,385 erhalten. Die Krystalle schiessen in bedeutender Grösse an, sind durchsichtig und wasserhell, zwei- und eingliedrig und durch Vorherrschen der Basis tafelartig. Sie krystallisiren von reiner Beschaffenheit auch aus einer Natronlösung, die nicht rein ist, und schwefelsaures Natron, so wie Chlornatrium enthält. Schon bei einer Temperatur von +6° fangen sie an zu schmelzen, und ziehen schnell Kohlensäure, langsamer Wasser aus der Luft an. Das bei 6° geschmolzene krystallisirte Natronhydrat hat das spec. Gew. 1,405.

Die Krystalle enthalten 8 At. Wasser. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure verlieren sie gerade die Hälfte des Wassers und behalten 4 At.

---

2) Wirkung der Magnesia auf die Fluoralkalimetalle.

Man weiss, dass Fluornatrium sehr leicht durch Kalkhydrat zersetzt wird unter Bildung von löslichem Natronhydrat und unlöslichem Fluorcalcium. Auf diese Weise werden bis jetzt die Rückstände von der Fabrikation des Aluminiums aus Kryolith verwerthet:

$$\underset{\text{Kryolith.}}{Al_2F_3, 3.NaF} + 3Na = Al_2 + 6.NaF.$$

$$6.NaF + 6.CaO, HO = 6.NaO, HO + 6.CaF.$$

Die Einwirkung der Magnesia (MgO) auf Fluornatrium ist nach Ch. Tissier (Compt. rend. t. LVI, p. 848) etwas verschieden, weil sich ein Doppelfluorür von Magnesium und Natrium bildet und auch bei Ueberschuss von Magnesia nur $\frac{2}{3}$ des angewendeten Fluornatriums in Natron übergehen. Der Verf. überzeugte sich davon, indem er einerseits das Fluornatrium durch Schwefelsäure zersetzte und das schwefelsaure Natron wog und andererseits dieselbe Menge Fluornatrium durch überschüssige Magnesia zersetzte und das gebildete Natronhydrat als Sulfat bestimmte.

100 Th. Fluornatrium gaben direct mit Schwefelsäure 170 Th. Sulfat (3 Aeq.) und nach der Zersetzung mit Magnesia 121,4 Th. Sulfat (2 Aeq.).

Zur Controle wurde die aus 100 Th. Fluornatrium erhaltene Menge des Magnesium-Natriumfluorürs mit Kalk zersetzt und das Natronhydrat als Sulfat gewogen; es fanden sich 170 Theile desselben. Die Gleichung:

$$3.NaF + 2.MgO, HO = 2.NaO, HO + (MgF)_2NaF$$

drückt diese Reaction aus.

Dabei ist ziemlich auffallend, dass, obwohl Magnesia bis zu einem gewissen Grade ebenso wie Kalk auf Fluornatrium wirkt, diess nicht bei Einwirkung auf den Kryolith der Fall ist, welcher der Einwirkung der Magnesia fast vollständig widersteht, vielleicht weil das Doppelfluorür, welches dabei entstehen müsste, löslicher als der Kryolith ist.

Fluormagnesium scheint der Wirkung des Kalks zu widerstehen, denn bei der Zersetzung des Doppelfluorürs von Magnesium und Natrium durch überschüssigen Kalk müsste man eine dem Fluormagnesium und Fluornatrium

äquivalente Menge Fluorcalcium erhalten, während der Versuch nur $\frac{1}{3}$ dieser Menge ergab, was genau dem Fluornatrium in der Formel $(MgF)_2NaF$ entspricht.

Der Verf. ist gegenwärtig damit beschäftigt, das Magnesium aus dem Doppelfluorür von Magnesium und Natrium durch dasselbe Verfahren auszuziehen, das man zur Darstellung des Aluminiums aus dem Kryolith anwendet.

---

3) Wirkung von Schwefel auf alkalisch reagirende Salzlösungen. Zersetzung des kochenden Wassers durch Schwefel.

J. de Girard (Compt. rend. t. LVI, p. 797) macht über diesen Gegenstand folgende Mittheilungen:

1) Wirkung des Schwefels auf Lösung von pyrophosphorsaurem Natron. In einem geschlossenen Apparat, der so eingerichtet war, dass die entstehenden Verbindungen nicht fortgerissen und die etwa sich entwickelnden Gase gesammelt werden konnten, liess man pyrophosphorsaures Natron in Wasser gelöst (5 Grm. Salz auf 150 Wasser) mit gut gewaschenen Schwefelblumen kochen. Die Flüssigkeit färbte sich rasch dunkel röthlichbraun in Folge der Bildung eines Polysulfürs. Das Kochen wurde während mehrerer Stunden fortgesetzt, wobei sich reichlich Schwefelwasserstoff entwickelte und man viel Schwefelblei erhielt. Allmählich entfärbte sich die Flüssigkeit vollständig, während sie noch Schwefelwasserstoff entwickelte. Zu dieser Zeit wurde der Versuch beendigt und der überschüssige Schwefel, der eine eigenthümliche Farbe angenommen hatte, abfiltrirt. Zur Analyse der Flüssigkeit, in welcher nur unterschwefligsaures Natron und ein Salz der Pyrophosphorsäure oder einer Modification derselben vorhanden sein konnte, wurde dieselbe so lange mit Silberlösung versetzt als der anfangs weisse Niederschlag durch Umwandlung in Schwefelsilber schwarz wurde; nach Filtration desselben gab die Flüssigkeit einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd.

Dieser Versuch zeigt daher 3 Reactionen: 1) die Wirkung des Schwefels *auf das* pyrophosphorsaure Natron in

deren Folge 2) die Pyrophosphorsäure einen Augenblick frei, in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt wird, und endlich 3) die Zersetzung des anfänglich gebildeten Polysulfürs. Diese letztere Beobachtung führte zu nachfolgendem Versuch.

2) Wirkung des Schwefels auf eine Lösung von Schwefelnatrium. Wie bei dem vorigen Versuch wurde Schwefelnatrium (NaS) mit überschüssigen Schwefelblumen gekocht. Das anfangs entstehende Polysulfür zersetzt sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung wieder, die Flüssigkeit entfärbt sich, wird vollständig neutral und enthält dann nur unterschwefligsaures Natron.

Unter denselben Umständen zersetzt auch das Schwefelnatrium allein das Wasser, wie durch die Entwickelung von Schwefelwasserstoff angedeutet wird.

Die beiden letzten Versuche liessen den Verf. vermuthen, dass der Schwefel selbst fähig sei das Wasser bei 100° zu zersetzen.

3) Wirkung des Schwefels auf kochendes Wasser. Die Schwefelblumen wurden sehr vorsichtig, anfangs mit kochendem, dann mit kaltem Wasser gewaschen und dann, noch feucht, mit Wasser zum Sieden gebracht. Es entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff, das Destillat roch darnach und wurde durch Bleilösung gefällt, und man erhielt durch Einleiten des nicht absorbirten Gases in Bleilösung einen reichlichen Niederschlag von Schwefelblei.

Der Schwefel ist also fähig, sowohl Polysulfüre als auch im freien Zustande das Wasser bei 100° zu zersetzen.

Der Verf. erwähnt noch, dass Planche (Journ. de Pharm. t. VIII, 371) beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser Schwefelwasserstoff erhielt, die Bildung dieses Gases aber der Gegenwart von Wasserstoff im Schwefel beilegt. Dumas (Ann. de Chim. et de Phys. 2. s. t. L, p. 156) hat allerdings Wasserstoff im Schwefel nachgewiesen, aber in so geringer Menge (etwa $\frac{1}{1000}$), dass man obige Reactionen nicht diesem Wasserstoff zuschreiben kann.

---

4) Astrophyllit und Aegirin von Brevig in Norwegen.

F. Pisani (Compt. rend. t. LVI, p. 846) hat beide Mineralien aufs Neue untersucht und macht darüber folgende Mittheilungen:

Der Astrophyllit, von Scheerer zuerst beschrieben, ist ein Glimmer, der sich in einem Feldspath des Zirkon-Syenits findet und begleitet ist von Catapleït, Aegirin und grossen Prismen von schwarzem Glimmer.

Er bildet sechsseitige Tafeln, die oft sehr in der Richtung der kleinen Diagonale verlängert sind, zuweilen sternförmig gruppirt, leicht nach der Basis spaltbar und in dünnen Blättern durchscheinend. Farbe bronzegelb, das Pulver hat die Farbe des Mussivgoldes. Er ist sehr wenig elastisch; Härte = 3; Dichte 3,324. Vor dem Löthrohr leicht unter Aufblähen schmelzbar zu schwarzem magnetischen Email. Mit Soda und Salpeter starke Manganreaction. Im Spectroskop giebt er die Linien des Kalks, Natrons, Kalis und Lithions. Salzsäure scheidet schuppige Kieselsäure daraus ab, die Lösung giebt mit Zink oder Zinn erhitzt die Reaction der Titansäure.

Die Zusammensetzung ist bis jetzt nur unvollkommen bekannt gewesen, v. Kobell hat kürzlich Titansäure darin nachgewiesen, der Verf. hat ausser dieser noch Zirkonerde und Lithion darin gefunden. Auffallend ist der geringe Gehalt an Thonerde und die grosse Menge Mangan und Eisen.

Pisani erhielt bei der Analyse:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	33,23	17,72	21,87
Titansäure	7,09	2,80	
Zirkonerde	4,97	1,30	
Thonerde	4,00	1,86	12,87
Eisenoxyd	3,75	1,12	
Eisenoxydul	23,58	5,23	
Manganoxydul	9,90	2,22	
Kalk	1,13	0,32	
Magnesia	1,27	0,50	
Kali	5,82	0,98	
Natron	2,51	0,64	
Lithion	wenig		
Glühverlust	1,86		
	99,11		

Bekanntlich ist in den meisten Glimmern der Sauerstoff der Kieselsäure gewöhnlich gleich oder beinahe gleich dem der Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ zusammengenommen; in diesem Glimmer dagegen übersteigt der Sauerstoffgehalt der Säure (Kieselsäure, Titansäure und Zirkonerde) den der Basen bedeutend; nimmt man dagegen an, dass die Titansäure und Zirkonerde als Sesquioxyde vorhanden seien, so beträgt der Sauerstoff der Kieselsäure 17,72, der aller Basen 16,87, und es steht hiernach der Astrophyllit in Beziehung zu anderen Glimmern.

Im Zirkon-Syenit von Berkevig bei Brevig findet sich ein Pyroxen in dunkelgrünen gewöhnlich gestreiften Prismen, begleitet von Cancrinit, Eläolith und verschiedenen anderen Mineralien derselben Localität. Dieser Pyroxen ist ziemlich leicht spaltbar nach *m* und *h'*, sein Pulver ist hellgrün, Dichte 3,464, vor dem Löthrohr leicht zu schwarzem Glas schmelzbar. Im Spectroskop giebt derselbe Natron und Kalk und wird von Salzsäure schwierig angegriffen.

Die Zusammensetzung ist fast dieselbe wie die des Aegirins von Brevig, der von Rammelsberg analysirt wurde, er enthält nur mehr Natron und weniger Kalk.

		Sauerstoff.			Verhältniss.
Kieselsäure	52,11	27,79			2
Thonerde	2,47	1,15	7,99		
Eisenoxyd	22,80	6,84			
Eisenoxydul	8,40	1,86		13,77	1
Kalk	2,60	0,74	5,88		
Magnesia	0,41	0,16			
Natron	12,10	3,12			
Glühverlust	0,30				
	101,19				

Dasselbe Verhältniss 2 : 1 des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen $\dot{R} + \dddot{R}$ zeigt der Arfvedsonit von Grönland, der auch fast die gleiche Zusammensetzung wie der Aegirin von Barkevig hat, nur zeigt ersterer die Spaltbarkeit des Amphibols, letzterer die des Pyroxens.

5) Ueber die Reactionen und die Bildung der Polythionsäuren.

Von G. Chancel und E. Diacon.

(Compt. rend. t. LVI, p. 710.)

Pentathionsäure. Wir haben zu der von Wackenroder angegebenen Methode für die Darstellung dieser Säure keine wesentlichen Abänderungen anzugeben, haben aber andere Bedingungen gefunden, unter denen sich die Säure bildet. So liefert die Zersetzung der unterschwefligsauren Salze durch Säuren nicht blos Schwefel und schweflige Säure, sondern auch Pentathionsäure, wie wir bei Zersetzungen des unterschwefligsauren Baryts mit verdünnter Schwefelsäure fanden.

Die hauptsächlichsten Reactionen, welche wir fanden, sind folgende:

Schwefelwasserstoff zersetzt die Säure langsam unter Abscheidung von Schwefel.

Kali giebt in den Lösungen der Säure fast augenblicklich einen Niederschlag von Schwefel; eine Reaction, durch welche die Pentathionsäure leicht von der Tetrathionsäure unterschieden werden kann, weil auf letztere Kali nicht einwirkt.

Bleiüberoxyd verwandelt in der Wärme die Pentathionsäure vollständig in Tetrathionsäure:

$$4.S_5O_5 + 5.PbO_2 = 5(PbO, S_4O_5).$$

Einfach-Schwefelkalium giebt einen Niederschlag von Schwefel unter Bildung von unterschwefligsaurem Salz.

Die Pentathionsäure ist also charakterisirt durch den gelben Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, die Abscheidung von Schwefel durch Kali und die Anwesenheit von Blei in der Lösung nach Behandlung derselben mit Bleiüberoxyd in der Wärme.

Tetrathionsäure. Zu der bekannten Darstellungsmethode dieser Säure fügen wir noch folgende Reactionen hinzu, mit Hülfe deren die Säure leicht zu erhalten ist.

Wenn man geeignete Mengen von unterschwefligsaurem Baryt und schwefelsaurem Kupferoxyd auf einander wirken

lässt, so erhält man rasch eine Lösung, welche nur tetrathionsaures Kupferoxydul enthält. Dieses Salz ist selbst in der Kälte wenig beständig, durch Kochen wandelt es sich um in Schwefelkupfer und Schwefelsäure:

$$Cu_2O, S_4O_5 = 2.CuS + 2.SO_3.$$

Tetrathionsaures Kupferoxyd verhält sich unter denselben Umständen nicht so.

Man kann diese Säure auch erhalten durch allmähliches Zufügen von Schwefelsäure zu einem Gemisch von unterschwefligsaurem Bleioxyd uud Bleiüberoxyd, beide in Wasser suspendirt:

$$2.PbO, S_2O_2 + PbO_2 + 2.SO_3 = PbO, S_4O_5 + 2.PbO, SO_3.$$

Eine ähnliche Reaction tritt bei Anwendung von Baryumüberoxyd statt des Bleiüberoxyds ein, überhaupt mit irgend einem Hyposulfit und einem Ueberoxyd.

Man erhält die Säure auch, wenn man nahe beim Sieden Bleiüberoxyd auf Pentathionsäure wirken lässt. Nach einiger Zeit enthält die Lösung nur tetrathionsaures Bleioxyd, das durch Zersetzung mit Schwefelsäure die reine Säure liefert.

Die Säure zeigt folgende Reactionen:

Einfach-Schwefelkalium giebt mit den Salzen der Säure einen Niederschlag von Schwefel und unterschwefligsaures Salz: $KO, S_4O_5 + KS = 2.KO, S_2O_2 + S$.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt beim Kochen mit tetrathionsauren Salzen kein Schwefelkupfer, Kali giebt keinen Niederschlag von Schwefel und die freie Säure ist ohne Wirkung auf Bleiüberoxyd. Diese Reactionen, sowie der gelbe Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, sind charakteristisch für diese Säure.

Trithionsäure. Für die Darstellung dieser Säure kannte man bis jetzt kein rationelles Verfahren. Das folgende verläuft nach der Gleichung:

$$KS + 2(KO, 2.SO_2) + 4.SO_3 = 3.KO, S_3O_5.$$

Man bereitet aus 2 Th. Kali durch Einleiten von schwefliger Säure Bisulfit und aus 1 Th. Kali Einfach-Schwefelkalium, giesst ersteres schnell in das Schwefelkalium und schüttelt die Mischung anhaltend, die Flüssigkeit erwärmt sich, es scheidet sich aber kein Schwefel ab. Man

beendigt die Operation durch Einleiten von schwefliger Säure bis diese nicht mehr aufgenommen wird.

Um das Salz krystallisirt zu erhalten, muss man die Lösung rasch abdampfen, indem man sie in dünner Schicht auf flachen Gefässen ausbreitet, den Rückstand in Wasser von 60° löst, etwas Alkohol zusetzt, filtrirt und dem Erkalten überlässt. Das Salz krystallisirt in kleinen Prismen.

Die Salze geben beim Kochen mit schwefelsaurem Kupferoxyd Schwefelkupfer und schweflige Säure.

Einfach-Schwefelkalium wandelt dieselbe in Hyposulfite um, ohne Schwefelabscheidung:

$$KO, S_3O_5 + KS = 2.KO, S_2O_2.$$

Charakteristisch für diese Säure ist der schwarze Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und das Verhalten gegen schwefelsaures Kupferoxyd und Schwefelkalium.

---

6) Die Umwandlung des Aldehyds uud Acetons in die entsprechenden Alkohole

gelang Lorin (Compt. rend. t. LVI, p. 845) bei Anwendung von aus Ammoniak und Zink entwickeltem Wasserstoff.

Der Verf. brachte trocknes Aldehydammoniak mit wässriger Lösung von Ammoniak und kleinen Zinkstückchen in Berührung und liess die Entwickelung des Wasserstoffs unter schwachem Druck bei 30—40° vor sich gehen. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und zur Hälfte abdestillirt, das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und davon wieder der 4. Theil im Wasserbad abdestillirt. Kohlensaures Kali schied hieraus eine Schicht einer entzündlichen Flüssigkeit ab, die mit Schwefelsäure ölbildendes Gas, mit essigsaurem Natron und Schwefelsäure Essigäther gab, kurz alle Eigenschaften des gewöhnlichen Alkohol besass.

Gut gereinigtes Aceton, im freien Zustande ebenso behandelt gab Propylalkohol.

Es entstand bei diesen Versuchen aber nur $\frac{1}{15}$ der Menge Alkohol, die bei vollständiger Umwandlung des Aldehyds oder Acetons sich hätte bilden müssen, da der

nascirende Wasserstoff entweder direct auf Aldehyd und Aceton oder auf die resultirenden Alkohole einwirkt und Nebenproducte, hauptsächlich zusammengesetzte Ammoniake bildet.

Beim Aldehyd wurden diese Ammoniake auch wirklich nachgewiesen. Nach Sättigung des Rückstandes mit Kali, vorsichtiger Destillation und Auffangen der Producte in Salzsäure entstanden nach dem Abdampfen zerfliessliche Krystalle, welche grösstentheils löslich waren in absolutem Alkohol und mit Kalk alkalische entzündliche Dämpfe gaben.

Nach demselben Verfahren lässt sich auch Nitrobenzol in Anilin überführen.

---

7) Wirkung der Wärme auf Aldehyd.

Reines Aldehyd während 100 Stunden auf 160° erhitzt zersetzt sich nach Berthelot (Compt. rend. t. LVI, p. 703) vollständig. Es entwickelt sich kein Gas, dagegen entsteht Wasser und ein harzähnliches Product, dessen Zusammensetzung einem Gemisch entspricht von polymeren Kohlenwasserstoffen $n(C_4H_2)$, ähnlich oder identisch mit denjenigen, welche bei Zersetzung des Acetylalkohols und Glykols durch Chlorzink entstehen. Neben den genannten Producten bildet sich eine kleine Menge Alkohol und eine Säure, welche Essigsäure zu sein scheint:

$$2 . C_4H_4O_2 + H_2O_2 = C_4H_6O_2 + C_4H_4O_4.$$

---

8) Neue Beobachtungen über den Erythrit.

S. de Luynes (Compt. rend. t. LVI, p. 803) theilt darüber Folgendes mit:

1) Der Erythrit zeigt in hohem Grade die Erscheinung unter dem Schmelzpunkte flüssig zu bleiben (*surfusion*).

2) Auf 240° mit Kalihydrat erhitzt wandelt sich derselbe in Oxalsäure unter Entwickelung von viel Wasserstoff um.

3) Die concentrirte wässrige Lösung absorbirt in Berührung mit Platinschwarz so energisch Sauerstoff, dass die Masse zur Entzündung kommt. Eine verdünntere Lösung zeigt keine so lebhafte Absorption, es entsteht dabei eine Säure, die der von Gorup aus Mannit erhaltenen ähnlich ist (s. dies. Journ. LXXXIV, 462). Der Verf. wird dieselbe näher untersuchen.

4) Das in einer früheren Mittheilung des Verf. (s. dies. Journ. LXXXVIII, 256) erwähnte Product, welches bei Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Erythrit entsteht und die Zusammensetzung des Butyljodürs hat, hat derselbe nunmehr näher untersucht und mit dem analogen Derivate des durch Gährung erhaltenen Butylalkohols verglichen, wozu er besonders durch die neueren Arbeiten von Würtz über die Isomeren des Butylalkohols veranlasst wurde.

Das erhaltene Jodür reagirt so energisch auf essigsaures Silberoxyd, dass man kaum Zeit hat, die Röhre zuzuschmelzen. Es entsteht Jodsilber unter Entwickelung von sehr viel Wärme. Nach beendigter Reaction enthält die Röhre zwei Flüssigkeiten, die eine siedet bei 5° und scheint hauptsächlich Butylen zu sein, die andere erst bei 111—113°, riecht angenehm, ist leichter als Wasser und hat die Zusammensetzung des essigsauren Butyls. Letzteres giebt bei Verseifung mit Kali eine zwischen 107 und 109° siedende Flüssigkeit von derselben Zusammensetzung wie Butylalkohol. Diese Verbindung muss aber als identisch nicht mit dem durch Gährung entstehenden, sondern mit dem vom Butylen abstammenden Butylalkohol angesehen werden, denn es existiren zwischen ihr und dem durch Gährung gebildeten Alkohol dieselben Verschiedenheiten wie sie Würtz zwischen dem Amylenhydrat und dem Amylalkohol aufgefunden hat.

Brom reagirt auf den Alkohol in der That energisch bei gewöhnlicher Temperatur, er absorbirt Jodwasserstoffgas in beträchtlichen Mengen bei 0° und scheidet bei Zusatz von etwas Wasser eine Flüssigkeit ab, die alle Eigenschaften des ursprünglichen Jodürs hat. Der durch Gährung

entstandene Butylalkohol verhält sich bei gleicher Behandlung anders.

5) Der Erythrit entsteht immer bei Zersetzung der Erythrinsäure durch Alkalien, gleichzeitig bilden sich Orcin und Kohlensäure, die sich mit der Base verbinden. Die Reaction tritt nur in der Wärme ein und es bildet sich nebenbei eine ziemliche Menge einer harzartigen Masse, in Folge der theilweisen Oxydation des Orcins in Berührung mit der Luft und dem Alkali. Man vermeidet die Bildung dieser Substanz, wenn man den Versuch bei abgehaltener Luft vornimmt.

Die vollständig gewaschene und einfach abgetropfte Erythrinsäure wird in einem eisernen Kessel mit einer etwas grösseren als zur Zersetzung nöthigen Kalkmenge während 2 Stunden auf ungefähr 150⁰ erhitzt. Die Umwandlung ist alsdann vollständig; man filtrirt den kohlensauren Kalk ab und concentrirt etwas, wenn die Säure zu nass war. Beim Erkalten scheidet sich das Orcin in schönen Krystallen ab. Die Mutterlauge, welche noch etwas Orcin und sämmtlichen Erythrit enthält, wird eingedampft, bis sie beim Erkalten zur krystallinischen Masse erstarrt und durch Aether das Orcin vom Erythrit getrennt.

---

9) Darstellung des Zinkäthyls und Jodäthyls.

Unter den verschiedenen für die Darstellung des Zinkäthyls vorgeschlagenen Mischungsverhältnissen des Zinknatriums haben Rieth und Beilstein (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 248) die Proportion 4 Th. Zink und 1 Th. Natrium als die zweckmässigste erprobt. Man erhitzt in einem eisernen Tiegel das Zink zum lebhaften Destilliren und setzt dann das Natrium hinzu. Nach beendigter Einwirkung und Umrühren giesst man den Inhalt in einen hessischen Tiegel, der mit Sand umgeben in einem grösseren steht, lässt erkalten und zerschlägt den Tiegel. Die auf dem Aeusseren der Legirung befindliche Natriumschicht wird abgeschabt und weiter verwendet, die Legirung selbst

in Wasser geworfen, um den Rest anhängenden Natriums wegzuschaffen und dann mit Fliesspapier getrocknet.

Wenn man 5 Th. Zink auf 1 Th. Natrium anwendet, findet sich zwar kein freies Natrium mehr vor, aber die Legirung ist alsdann sehr zähe und schwer zerreiblich, während die mit 4 Th. Zink und 1 Th. Natrium bereitete leicht pulverisirbar ist.

Zur Zersetzung des Jodäthyls nimmt man 1 Th. der gepulverten (mit etwas trocknem Sand vermischten Legirung auf 1 Th. Jodäthyl und der Process ist beendet, wenn der Kolbeninhalt zu dem festen Doppelsalz von Jodäthyl-Zinkäthyl erstarrt. Da das Zinkäthylgas leicht die Kautschukröhren zerstört, so muss man sie einfetten und ein Stück Glasrohr darüber ziehen, was überdiess rathsam ist, weil das Gas eine hohe Quecksilberschicht zu passiren hat.

Zur Gewinnung des Jodäthyls halten die Verf. (ibid. p. 250) Personne's Methode (s. dies. Journ. LXXXIII, 379) am geeignetsten, nur mit einigen Ersparniss herbeiführenden Abänderungen.

Man übergiesse in einer mit Kühler verbundenen Retorte 10 Th. rothen Phosphor mit 50 Th. Alkohol von 0,83 spec. Gew. und trage portionsweise 100 Th. trocknes Jod ein, was ziemlich rasch geschehen kann. Nachdem die Mischung 24 Stunden kühl gestanden hat, wird das Jodäthyl abdestillirt. Das Destillat versetzt man mit etwas Natronlauge und reinigt das abgehobene Jodäthyl auf bekannte Art. Die Ausbeute entspricht bis auf kleinen Verlust der Theorie. Der Retortenrückstand enthält noch etwas Phosphor, der gewaschen und bei einer nächsten Darstellung mit verwendet wird.

---

10) Directe Bildung des Acetals.

Wenn eine bedeutende Menge roher Spiritus durch Kohle filtrirt und auf einmal in Colonnenapparaten destillirt wird, erscheint zwischen dem Weingeist und Fuselöl eine etwas bräunliche Flüssigkeit, die aus Alkohol, Essigsäure, Essigäther, Aldehyd und Acetal besteht. Das Nebeneinandervorkommen dieser Körper veranlasste A. Geuther und

Alsberg (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 62) zu Versuchen über die Bildung des Acetals, dessen rationelle Zusammensetzung sich auf Grund der jüngsten Versuche wohl als eine aus Aldehyd und Aether manifestirt hatte.

Unter der Voraussetzung, dass das in jener Flüssigkeit vorhandene Acetal erst entstand, nachdem Aldehyd und Essigsäure sich gebildet hatten, liessen die Verf. einerseits Aldehyd auf Alkohol theils allein, theils unter Zusatz von Essigsäure, andererseits Aldehyd auf Essigäther einwirken. Das Resultat dieser Versuche, in denen die Gemische sowohl kalt als bei 100° in zugeschmolzenen Röhren sich befanden, war folgendes:

Aus Aldehyd und Essigäther bildete sich gar kein Acetal, aus den beiden anderen Gemischen dagegen ziemlich reichlich, namentlich aus dem von Alkohol, Aldehyd und Essigsäure. Versucht man letztere durch eine andere Säure, etwa Schwefel- oder Salzsäure zu ersetzen, so ist diess nicht vortheilhaft, die Menge des entstehenden Acetals ist dann weit geringer und wenn erwärmt wird, gleich Null.

Es wirkt also das Aldehyd wie starke Säuren auf Alkohol, indem es aus letzterem 1 At. Wasser austreibt und sich mit dem Aether verbindet. Auf diese Weise hoffen die Verf. auch die Acetale anderer Alkohole zu gewinnen.

---

11) Synthese der Leucinsäure. (?)

Eine Säure von der Zusammensetzung der Leucinsäure, deren Identität damit jedoch noch nicht ausser Zweifel ist, erhielt E. Frankland durch Zersetzung des Oxalsäureäthers mit Zinkäthyl (Proceed. of the royal Soc.).

Wird der Oxaläther mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Zinkäthyl gemischt, so steigt die Temperatur, es entwickeln sich viel Aethylen und Aethylwasserstoff als Producte einer secundären Zersetzung und schliesslich erhält man eine strohgelbe ölige Flüssigkeit, die bei 126° C. Nichts abgiebt.

Giebt man zu der abgekühlten Masse Wasser, so entweicht viel Aethylwasserstoff und im Wasserbad gehen

wässriger Weingeist und eine ölartige Substanz über, von welcher man noch mehr bei Destillation im Sandbad erhält. Diese ist der Aether der Leucinsäure

$$C_{16}H_{16}O_6 = C_4H_5O, C_{12}H_{11}O_5.$$

Derselbe ist farblos, ölig, von durchdringend ätherartigem Geruch und scharfem Geschmack, von 0,9613 spec. Gew. bei $+ 18,7^0$ C. und 175^0 C. Siedepunkt. Dampfdichte 5,241, berechnet auf 2 Vol. 5,528.

Durch Barythydrat oder Kalilauge zersetzt sich der leucinsaure Aether sehr leicht, Alkohol entweicht und man erhält die betreffenden Salze der Säure. Aus dem Barytsalz lässt sich die Säure leicht isoliren. Sie ist stark sauer, leicht löslich in Wasser und Alkohol, in kochendem Wasser unzersetzlich und kaum flüchtig.

Alle Salze der Leucinsäure scheinen in Wasser löslich zu sein, das Barytsalz ist krystallisirbar, das Kalisalz seifenartig.

---

12) Zersetzungen des Kryoliths.

In grossem Ueberschuss verdünnter heisser Natronlauge gelöster Kryolith wird nach Dr. L. Schuch (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXVI, 106) durch Kohlensäure als solcher wieder ausgefällt. Wird aber der Kryolith mit concentrirter Natronlauge gekocht, so bleibt Fluornatrium grösstentheils ungelöst und die Thonerde geht in Lösung. Man kann nach Abgiessen der Lösung das Fluornatrium von dem unzersetzten Kryolith mit Wasser auskochen, filtriren und eindampfen in Salzkrusten gewinnen. Es krystallisirt in Oktaëdern, wenn die Lösung kohlensaures Natron enthält, sonst in Würfeln. In heissem wie kaltem Wasser löst es sich gleich und braucht 25 Th. Wasser zu seiner Lösung. Etwaigen Thonerdegehalt der Lösung kann man durch vorsichtigen Zusatz kieselsauren Natrons entfernen, einen Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure.

Aus fein zerriebenem Kryolith lässt sich durch Weissglühen im Platingefäss und Zuleiten von Wasserdampf alles Fluor und Natrium entziehen, so dass nur reine Thonerde

in weissen hexagonalen Blättchen zurückbleibt. Eben so verhält sich reines sublimirtes Fluoraluminium.

---

13) Die Mineralquelle von Boulou

im Ost-Pyrenäendepartement, welche zuerst von d'Anglada 1833 untersucht worden ist, hat A. Béchamp neuerdings analysirt und folgende Resultate erhalten:

Temperatur des Wassers 17,5°; spec. Gew. bei 15° = 1,0052. 1 Liter gab 4,71 Grm. bei 130° getrockneten Rückstand.

In 1000 C.C. enthält das Wasser:

	Grm.
Kohlensäure	5,50170
Schwefelsäure	0,00520
Salpetersäure	Spur
Arsensäure	Spur
Phosphorsäure	0,00087
Borsäure	Spur
Kieselsäure	0,07850
Chlorwasserstoffsäure	8,54950
Kali	0,04189
Natron	1,84172
Lithion	Spur
Kalk	0,51000
Magnesia	0,16700
Thonerde	0,00130
Eisenoxyd	0,00680
Manganoxydul	0,00080
Kupferoxyd	0,00015
Kobalt, Nickeloxyd	Spur
Schwefelsauren Baryt	0,00220
Organische Substanz	Spur
	8,70763

Das Wasser hat also fast dieselbe Zusammensetzung wie das von Vichy nach Bouquet's Analyse. Es enthält nur mehr Kohlensäure, Kalk und Mangan, dagegen weniger Natron und Arsenik als dieses. Jod, Brom und Chlor konnte durch die genauesten Methoden nicht im Wasser von Boulou nachgewiesen werden.

VIII.
Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle.

Von

Dr. C. Claus.

(Im Auszuge aus d. *Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg. T. V.*)

(Schluss von Bd. LXXXV, p. 129—161.)

Ueber das Osmium.

Bei meinen Arbeiten über die Platinmetalle hat mich das Osmium, seiner grossen chemischen Aehnlichkeit wegen mit dem Ruthenium, besonders interessirt, und ich habe daher alles was bisher über diesen Gegenstand von anderen Chemikern beobachtet und untersucht worden, nachgearbeitet, alle bekannten Verbindungen darzustellen und die meisten von ihnen zu analysiren versucht, um Anhaltspunkte und Analogien für die von mir bisher studirten Metalle und für die schwer zu entwirrenden Verbindungen des Ruthens, des Iridiums und des Rhodiums zu gewinnen, um endlich zur klaren Anschauung ihres gemeinsamen und speciellen Verhaltens zu gelangen. Alles was in neuerer Zeit von Frémy, Fritzsche und Struve, Martius und Gibbs über das Osmium gefördert worden, hat sich auch bei meinen Arbeiten als bewährt ergeben, nur mit der Hauptarbeit über dieses Metall, nämlich mit der des berühmten Berzelius, konnte ich in vielen Fällen meine Erfahrungen nicht in Einklang bringen, und es blieb daher eine schwierige Arbeit übrig, namentlich eine umsichtige Wiederholung aller seiner über das Osmium angestellten Versuche. Es war mir daher sehr willkommen, dass ein junger, geschickter Chemiker, Herr Jacoby, behufs einer Inauguralarbeit, sich erbot, einen wichtigen Theil dieser Arbeit zu übernehmen. Diese Arbeit, die Analysen für theils von ihm, theils von mir dargestellte Verbindungen hat Herr Jacoby mit grosser Geschicklichkeit und vielem Scharfsinn selbstständig zu Stande gebracht, so dass er sie zu einer in russischer Sprache verfassten Monographie über das Os-

mium benutzen konnte, in welcher er seine eigenen Erfahrungen mit denen anderer Chemiker zusammenstellt. Da aber diese Arbeit im Zusammenhange mit meinen eigenen Erfahrungen einen wesentlichen Theil meiner ganzen Arbeit über die Platinmetalle bildet, so erlaube ich mir hier die neueren Thatsachen, mit Ausschluss alles schon Bekannten vorzulegen, mit dem Bemerken, dass ich nur die analytischen Thatsachen von Herrn Jacoby entlehnt, die Artikel aber selbstständig bearbeitet habe.

Bevor ich aber in die Einzelnheiten übergehe, sei es mir erlaubt, einige Worte über die diesen Gegenstand behandelnde grosse Arbeit von Berzelius zu sagen. Bis zur Zeit da diese Arbeit veröffentlicht wurde, wusste man von den Platinmetallen nicht viel mehr, als dass sie existirten. Es wurde daher die umfassende Arbeit von Berzelius, in welcher er die wichtigsten Verbindungen dieser Metalle mit grosser Klarheit entwickelt, die Analyse der Platinerze auf sichere Principien zurückgeführt und das ganze grosse Feld auf so geistreiche Weise bearbeitet hat, mit allgemeiner Anerkennung begrüsst, so dass seit jener Zeit die Resultate von Berzelius als unantastbare Thatsachen in der Chemie galten. Liest man die Abhandlungen von Berzelius, so wird man von der Klarheit der Darstellung und der Consequenz seiner Folgerungen vollkommen befriedigt; geht man aber näher auf das Einzelne ein, sondert man das Thatsächliche von dem bloss Erschlossenen, so bemerkt man, dass die Feststellung der Verbindungsverhältnisse mehrerer der Platinmetalle mehr auf Analogien, nicht allein mit schon feststehenden, sondern mit noch unsicheren Thatsachen begründet ist, als auf sicherer analytischer Basis. Seine ganze Lehre über das Iridium beruht lediglich auf ein Paar durch exacte Analysen constatirten Thatsachen, das Uebrige ist der Analogie des Iridiums mit dem Platin, Palladium und Rhodium entnommen. Dieses Schwankende und Unsichere tritt aber besonders in der Lehre vom Osmium hervor, weil diese sich grösstentheils aus der Analogie mit dem Iridium entwickelt hat, dem Metalle, dessen Verbindungsverhältnisse am unsichersten bestimmt worden sind. Um

das hier Gesagte zu erhärten, verweise ich auf die Abhandlungen von Berzelius. Er stellt 5 Oxydationsstufen des Osmiums auf, nämlich: Oxydul OsO, Sesquioxydul Os_2O_3, Oxyd OsO_2, Sesquioxyd OsO_3 (als basisches Oxyd) und Osmiumsäure OsO_4; er nimmt ferner 4 Chlorstufen an: $OsCl$, Os_2Cl_3, $OsCl_2$, $OsCl_3$. Von diesen 9 Verbindungen (die vielen anderen hier nicht aufgezählten mit einbegriffen) sind nur zwei, die Osmiumsäure und das Doppelsalz des Kaliums = $KCl{\cdot}OsCl_2$ wirklich analysirt worden, alles Uebrige ist theoretische Combination, der Analogie mit dem Iridium entnommen. Namentlich ist die grüne Verbindung, welche Berzelius durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes Osmium erhielt, nur deswegen für das Osmiumchlorür angesehen worden, weil es wie das von ihm dargestellte Iridiumchlorür*) eine *grüne* Farbe hatte und sich unter ähnlichen Bedingungen bildete wie dieses; aber dieses grüne Iridiumchlorür hat sich später als ein Sesquichlorür, Ir_2Cl_3, herausgestellt. Auf ähnlicher Grundlage beruht die Bestimmung des Osmiumsesquichlorürs = Os_2Cl_3; nicht eine Analyse, sondern die *braune* Farbe hat ihm seine Zusammensetzung vindicirt, weil Berzelius ein braunes Iridiumsalz für dessen Sesquichlorür angesehen hatte, das aber in der That gar kein Iridium enthielt, sondern das Doppelsalz des Ruthensesquichlorürs war, während die Iridiumsesquichlorürsalze zweifellos hellolivengrün sind. Die *braune* Farbe eines Oxydes, das Berzelius durch Einwirkung von Ammoniak auf Osmiumsäure erhielt, bewog ihn, dieses für ein Osmiumsesquioxydul-Ammoniak zu halten, um so mehr, da es in Salzsäure gelöst ein braunes Salz lieferte, welches er für das Doppelsalz von Sesquichlorür mit Chlorammonium aufstellte. Endlich erhielt Berzelius ein rosenrothes Osmiumsalz, das ihm das Sesquichlorid des Osmiums zu sein schien, wobei ihn abermals die Farbe geleitet hatte, da er ein ähnliches Iridiumsalz zufällig erhalten hatte, welchem er den Namen eines Sesquichlorides von folgender

*) Die Annahme einer grünen Chlorürverbindung des Iridiums hatte ihre Analogie in dem graugrünen Platinchlorür, welches auf trocknem Wege durch Erhitzen des Platinchlorids erhalten wird.

Zusammensetzung = $IrCl_3$ gab. Aber auch hier hatte es Berzelius mit einer ihm damals unbekannten Verbindung des Ruthens zu thun, mit dem rosenrothen Ruthendoppelsalze $KCl, RuCl_2$. Das hier Angeführte wird hoffentlich den Beweis liefern, dass nicht alles in der Lehre vom Osmium so fest steht, als man es bisher geglaubt hat; es ist daher unser Unternehmen ein genugsam gerechtfertigtes. Wir haben eine sichere Basis für unsere Analogien, die Kenntniss des Rutheniums, aus dessen Unkenntniss die Irrthümer von Berzelius hervorgegangen sind. Aber auch wir müssen bekennen, dass wir nicht alles, was wir geben, auf analytischer Basis begründen konnten, sondern auch wir mussten zu Analogien unsere Zuflucht nehmen, denn die Schwierigkeiten sind bei den Analysen der Osmiumverbindungen so gross, dass erst bei genauerer Bekanntschaft mit diesem merkwürdigen Metalle in späterer Zeit Methoden aufgefunden sein werden, auf deren Resultate man sich mit Sicherheit wird verlassen können.

So viel glaubte ich vorausschicken zu müssen, um zu verhüten, dass unsere Arbeit im Angesichte einer so grossen Autorität wie die von Berzelius nicht auf die Seite geschoben werde.

I. Ueber das Chlorür und Oxydul des Osmiums.

Die Versuche von Berzelius über das grüne Chlorür und das daraus dargestellte Oxydul wurden mit der gehörigen Umsicht nachgemacht und Resultate erhalten, welche von den älteren Versuchen bedeutend abweichen. Es ist dabei auf folgende Umstände besonders Rücksicht zu nehmen. Da das Osmium in höherer Temperatur sowohl in atmosphärischer Luft zu Osmiumsäure verbrennt, als auch Wasserdämpfe zerlegt und mit dem Sauerstoff derselben ebenfalls OsO_4 bildet, so muss Sorge dafür getragen werden, dass das zu diesem Versuch verwendete Chlorgas vollkommen trocken sei, indem man es anfangs durch SO_3 und dann durch 2 oder 3 mit Chlorcalcium gefüllte U-förmige Röhren streichen lässt; es muss ferner alle Luft aus dem Apparate durch Chlorgas verdrängt werden, bevor man die Röhre mit Osmium erhitzt. Aber auch das ist nicht hin-

reichend, da das frisch durch H reducirte Osmiumpulver stets etwas Wasser enthält, das sich beim Herausnehmen aus dem Reductionsapparate an der Luft bildet. Man erhitzt daher das Metall erst schwach im Chlorstrome und entfernt durch Austreiben alles sich dabei ansammelnde Wasser aus der Röhre; aber ganz vollständig gelingt das Austreiben des Wassers aus dem Metallpulver nicht, ein kleiner Antheil bleibt zurück, welcher erst entweicht, wenn das Chlor auf das Metall einzuwirken beginnt. Die ersten Antheile der sich bildenden Chlorverbindung des Osmiums erscheinen chromgrün gefärbt; es bildet sich aber nur eine Spur davon, denn gleich darauf erfolgt ein dichter schwarzer Anflug, welcher sich dem Metall zunächst ansetzt; später folgt ein geringer Antheil eines mennigrothen Anfluges, etwas entfernter von der Hitzequelle. Diese Anflüge sind nicht krystallinisch und bilden eine nur dünne Schicht an der Röhrenwand, sie sind compact und undurchsichtig. Nach einiger Zeit, nach Maassgabe des Compacterwerdens des Osmiumpulvers durch die Hitze, hört die Bildung von Chloriden gänzlich auf. Man thut wohl, den Versuch bald zu unterbrechen, weil bei längerer Einwirkung des Chlors auf die schwarze Verbindung diese zum Theil leicht in die mennigrothe übergehen könnte. Die Ausbeute ist sehr gering, aus einem Gramme Metall erhält man 0,060—0,100 Grm. jener beiden Chlorverbindungen. Das scheinbar unangegriffene Metall ist grau von Farbe, enthält aber dessen ungeachtet etwas Osmiumchlorid, das von Wasser mit hellgelber Farbe angezogen werden kann. Unter diesen Bedingungen bildet sich, mit Ausnahme des ersten sehr geringfügigen Productes, keine Spur einer *grünen* Verbindung, noch eine weissgelbe Substanz, welche bei den Versuchen von Berzelius aufgetreten war. Dieser Versuch ist mehrere Mal wiederholt worden, theils von Herrn Jacoby, theils von mir, stets mit gleichem Erfolge. Operirt man aber mit feuchtem Chlorgaſe, so treten alle Erscheinungen ein, welche von Berzelius angegeben werden. Man erhält kein schwarzes Sublimat, sondern als Hauptproduct eine chromgrüne krystallinische Substanz, nur wenig von dem mennigrothen Anfluge und endlich auch etwas von

Chlorgas gelblich gefärbte Osmiumsäure. Die Ausbeute war bedeutender als im ersten Versuche, wenn gleich im Ganzen eine geringe. Das metallisch unaufgeschlossene Osmium hatte eine braune Farbe und enthielt 20 p.C. Osmiumchlorid, welches durch Wasser ausgezogen werden konnte.

Diese Erscheinungen lassen sich deuten, wenn man zuvörderst mit den Farben der verschiedenen Chlorstufen des Osmiums bekannt ist und ihr eigenthümliches Verhalten gegen Wasser erprobt hat. Das Chlorür des Osmiums ist in fester Form schwarzblau, in Lösung dunkelviolettblau; das Sesquichlorür rothbraun, in Lösung rosenroth; das Chlorid mennigroth, in Lösung citronengelb. Werden Chlorid und Chlorür gemengt in Wasser gelöst, so erhält man eine schöne *chromgrüne* Lösung, eine Mischfarbe von gelb und blau.

Wenden wir diese Thatsachen zur Erklärung der Erscheinungen bei der Einwirkung des vollkommen trocknen Chlorgases auf erhitztes Osmium an, so sehen wir, dass sich dabei nur zwei Producte, nämlich das schwarzblaue Chlorür und das mennigrothe Chlorid, bilden, von denen das letztere der flüchtigere Antheil ist. Dem Osmium analog, jedoch nicht gleich, verhält sich das Ruthen bei gleicher Behandlungsweise. Es bildet sich das flüchtigere Sesquichlorür von Saffranfarbe und das Metall geht in das blauschwarze unlösliche Chlorür über. Von Interesse ist das Verhalten des Gemenges dieser beiden Chlorstufen des Osmiums zu Wasser; ein Theil löst sich sehr rasch zu einer chromgrünen Flüssigkeit, zu einem Gemenge von blauem Chlorür und gelbem Chlorid (eine Mischfarbe) der andere Theil, der schwarzblau erscheinende Anflug, das Chlorür, löst sich später mit *indigoblauer* Farbe. Das Ganze aber zersetzt sich sehr rasch mit den Bestandtheilen des Wassers, indem es aus der grünblauen Farbe ins Purpurrothe (Uebergang in Sesquichlorür) sich umwandelt, endlich farblos wird und unter Freiwerden von Osmiumsäure und Salzsäure ein schwarzes Oxyd fallen lässt, ein Gemenge von Oxydul und Oxyd, das sich mit grüner Farbe in starker Salzsäure löst. Je verdünnter die Lösung ist, desto rascher zersetzt

sie sich. Gegenwart von Chlorkalium verhindert die Zersetzung, weil sich dabei die constanteren Doppelsalze bilden können.

Da die Ausbeute ungemein gering ist, so wurde die Analyse auf folgende Weise veranstaltet: der Theil der Röhre, welcher den bedeutenderen Antheil des Anfluges enthielt, wurde nach vorläufigem Hinaustreiben des Chlorgases durch trockne Kohlensäure abgeschnitten und gewogen, dann der Inhalt in Wasser gelöst und aus der Lösung die Salzsäure durch salpetersaures Silber herauspipettirt; darauf wurde die leere, getrocknete Röhre abermals gewogen. Der Unterechied der beiden Wägungen repräsentirte die Menge der zur Analyse verwendeten Substanz; von dieser die Menge des durchs Titriren erhaltenen Chlors abgezogen, giebt als Rest die Menge des Osmiums.

Zur Analyse waren nur 0,046 Grm. gekommen, welche 0,0158 Chlor enthielten. Dieses Factum entspricht einem Verhältniss von Osmium zu Chlor wie 2 : 3, also von gleichen Aequivalenten Chlorür und Chlorid, $OsCl + OsCl_2$..

Die grüne Verbindung lässt sich auf diese einfache Weise nicht analysiren, weil sie Wasser enthält und zudem noch Osmiumsäure.

Es ist hier freilich nicht die Existenz eines blauen Chlorürs von Osmium mit völliger Evidenz nachgewiesen, aber es ist entschieden der Beweis geliefert, dass die grüne wasserhaltige Verbindung von Berzelius kein Osmiumchlorür sein kann, da sie aus dem Chlorid durch Wasseraufnahme entstanden ist. Für die Existenz des blauen Chlorürs aber sprechen noch andere und zwar folgende Thatsachen:

1) Es existirt ein wasserleeres *Oxydul des Osmiums* OsO.

Dieses Oxydul habe ich aus einem schon seit längerer Zeit dargestellten Doppelsalze des Osmiums $= 3.KO, SO_2 + OsO, 2.SO_2 + 5.HO$*) gwonnen, indem ich es mit kohlensaurem Natron gemischt im Kohlensäurestrome bis zur Zersetzung erhitzte und dann das Salz durch Auslaugen

*) Berzelius, Jahresbericht. Herausgegeben von Svanberg, 1849, p. 77.

auszog. Das Oxydul war grauschwarz, leider unlöslich in Säuren.

Die Analyse gab sehr genaue Resultate für die Formel des Oxyduls.

2) Herr Jacoby hat das Oxydul aus dem wasserleeren *indigoblauen* schwefligsauren Osmiumoxydul, einem Salze, das später beschrieben werden soll, auf ähnliche Weise wie oben angegeben worden, dargestellt und analysirt.

0,500 Grm. dieses Oxyduls gaben 0,463 Grm. Osmium und 0,037 Grm. Sauerstoff.

Die Formel OsO fordert in 100 Theilen:

			Nach Rechnung.		Nach d. Analyse.
Os	99,7	Os	92,6	Os	92,6
O	8	O	7,4	O	7,4
	107,7		100,0		100,0

Auch das auf diese Weise dargestellte Oxydul ist unlöslich in Säuren, da es aber aus einem dunkelblauen Salze dargestellt worden, hat man ein Recht zu schliessen, dass auch das Chlorür blau sein muss.

3) Es existirt ein blauschwarzes *Oxydulhydrat* von der wahrscheinlichen Formel OsO,HO. Man erhält es, wenn man das erwähnte schwefligsaure blaue Salz in einer Röhre in einer Atmosphäre von CO_2 mit einer höchst concentrirten Kalilauge längere Zeit erhitzt. Wird das Oxyd möglichst vor Luft geschützt rasch mit heissem Wasser ausgewaschen und dann sogleich in Salzsäure gelöst, so erhält man eine tief indigoblaue Lösung des Chlorürs, welche sich aber nicht hält, sondern rasch violett, dann dunkelroth zu Sesquichlorür und endlich gelb zu Chlorid wird. Das Oxydulhydrat zieht eben so rasch wie das Eisenoxydulhydrat Sauerstoff aus der Luft an und geht in die höheren Oxyde über, eben so verhält sich das Chlorür. Gegenwart von Kali verzögert etwas die Oxydation. Ich habe schon zu wiederholten Malen auf die Aehnlichkeit des Verhaltens des Osmiums mit dem des Eisens aufmerksam gemacht und Martius hat sie ebenfalls als ganz unzweideutig bemerkt. Das Oxydulhydrat kann nicht zur Analyse getrocknet werden, denn im trocknen Zustande ist es theils in Sesquioxydul, theils in Oxyd übergegangen und löst sich nun mit

schmutzigrother Farbe in Salzsäure. Diese Facta haben vollkommene Beweiskraft für die Existenz eines

Blauen Chlorürs des Osmiums, OsCl, von dem wir freilich nichts mehr sagen können, als dass es dunkelblau, eben so gefärbt wie Ruthenchlorür ist, eben so unbeständig und begierig nach Sauerstoff und eben so schwierig darzustellen wie dieses. Ja, man kann sagen, dass in dieser Beziehung das pulverförmige Osmium sich den Alkalimetallen nähert, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil zu Osmiumsäure sich oxydirt und in Sauerstoffgas unter Funkensprühen bei nicht sehr hoher Temperatur verbrennt, während das compacte Metall zu den indifferentesten Metallen gehört.

Zu den Beweisen der Existenz des blauen Chlorürs kommt noch das hinzu, dass

1) reducirende Substanzen, wie Gerbsäure, das Chlorid und Sesquichlorür des Osmiums blau färben, was ebenfalls beim Ruthen stattfindet, dessen Sesquichlorür reducirt wird, wie durch Zink.

2) Die Reduction des Chlorids durch Ferrocyankalium zu blauem Chlorür.

3) Die Reduction des Sesquichlorürs und der Doppelsalze durch längeres Behandeln mit Alkohol. Diese blauen Verbindungen sind aber so unbeständig, dass wir bisher kein Mittel aufgefunden haben, es für die Analyse zu gewinnen. Der Zufall wird auch hier, wie so oft, auf den rechten Weg leiten.

4) Man könnte zu den Beweismitteln noch das von Martius dargestellte violettblaue Cyanür des Osmiums hinzurechnen, das er erhalten hat, indem er mit Salzsäure das farblose Osmiocyankalium zerlegte, oder die Osmiocyanwasserstoffsäure erhitzte. Aber ich fürchte, dass Martius sich geirrt hat. Es konnte dieser Körper eine Art Berlinerblau sein, bestehend aus Osmiumcyanür und Sesquicyanür, eben so wie der aus der Ferrocyanwasserstoffsäure sich bildende blaue Körper.

Von den Sauerstoffsalzen des Osmiumoxyduls kennen wir nur zwei:

1) Das schon oben erwähnte Doppelsalz $3.KO,SO_2 + OsO,2.SO_2 + 5.HO$, von weisser Farbe, dessen Charakteristik in meiner erwähnten Abhandlung zu finden ist; ferner das aus diesem Salze durch Salzsäure gewonnene gelbe Salz $3.KCl + OsO,2.SO_2$.

2) Das *schwefligsaure Osmiumoxydul*, OsO,SO_2, eine der interessantesten und wichtigsten Osmiumverbindungen, dessen Existenz uns die Darstellung des Chlorürs ermöglichte und das ein alter Bekannter aller Chemiker ist. Es ist nichts anderes als der blaue Körper, welcher sich bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Osmiumsäure bildet, und welcher weder von Frémy noch Berzelius, die ihn unter Händen hatten, erkannt worden ist.

Wenn man eine nicht zu sehr verdünnte Lösung von Osmiumsäure in Wasser mit schwefliger Säure behandelt, so wird die Lösung anfangs gelb, indem sich schwefligsaures Osmiumoxyd und freie SO_3 bilden (die schwefligsauren Salze der Oxyde der Platinmetalle sind ungemein feste Verbindungen, welche weder von Salzsäure noch Schwefelsäure, noch von Alkalien zerlegt werden), darauf wird die Flüssigkeit roth, unter Bildung von schwefligsaurem Sesquioxydul des Osmiums, endlich nimmt sie eine tief indigoblaue Farbe an und damit ist die Reaction beendigt; sie schreitet nicht weiter und es hat sich schwefligsaures Osmiumoxydul gebildet, dem freie Schwefelsäure hartnäckig anhaftet. Man kann, um die Verbindung zu gewinnen, fast bis zur Trockne abdampfen oder bis zu einem Grade, wo sich die blaue Verbindung als eine gallertartige Masse absondert, welche nun auf ein Filtrum gesammelt und ausgewaschen werden kann. Oder man fällt aus der Lösung beim Erwärmen mit schwefelsaurem Natron oder mit kohlensaurem Natron, welches keineswegs das Salz zersetzt; selbst Aetzkalilösung wirkt nicht zersetzend darauf ein. Manchmal, wenn man eine sehr starke Säure angewendet hat, setzt sich die Verbindung ohne weiteres von selbst während der Operation als blaue Gallerte ab. Das gute Auswaschen ist die Hauptsache zum Erzielen einer reinen Verbindung. Anfangs läuft das Wasser etwas blau ab, bald aber farblos. Das Auswaschen erfordert fast eine

Woche bis keine Reaction des Wassers auf SO_3 mehr wahrnehmbar ist. Das Filtrum muss möglichst mit Waschwasser gefüllt sein. Versäumt man diesen Handgriff und lässt ganz ablaufen, so dass der blaue Körper der Einwirkung der Luft blosgelegt wird, so läuft beim erneuerten Zusatz von Wasser dieses blaugefärbt durch und reagirt nun stärker als früher auf SO_3. Es wird nämlich ein Antheil des schwefligsauren Salzes zu schwefelsaurem oxydirt, das leichtlöslich in Wasser ist. Nach dem Auswaschen presst man das Salz zwischen viel Papier möglichst trocken aus, und trocknet es schnell in vielfach zusammengelegtem Papier im Trockenofen.

Es stellt ein schwarzblaues mattes Pulver dar, das in diesem trocknen Zustande sich lange unverändert hält und sich nicht oxydirt. Hat man es nicht gut ausgewaschen, so dass es noch viel freie SO_3 enthält, so trocknet es zu schweren blauschwarzen Stücken von muschligem Bruche und einem schwachen kupferfarbigen Metallglanze aus und ähnelt dann dem feinen Indigo. Das Salz ist wasserleer.

Die Analyse hat folgende Resultate gegeben:

1 Grm. gab = 0,830 BaO,SO_3 = 0,228 SO_2.

1 Grm. gab = 0,839 BaO,SO_3 = 0,228 SO_2.

0,500 Grm. 0,355 Os, also 1 Grm. 0,710 Osmium.

Die Formel OsO,SO_2 fordert in 100 Theilen:

		Nach Rechnung.		Nach der Analyse.	
Os	99,7	Os	71,4	Os	71,00
O	8	O	5,7	O	—
SO_2	32	SO_2	22,9	SO_2	22,80
	139,7		100		

Das Salz ist, wie gesagt, unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht und vollständig mit schön indigoblauer Farbe in Salzsäure, ohne sich jedoch zu zersetzen und schweflige Säure zu verlieren. Chlorbaryum trübt die Lösung nicht im geringsten, nur beim längeren Erhitzen tritt ein Zeitpunkt ein, wo sich schwefelsaurer Baryt ausscheidet, das Salz zersetzt wird und zugleich der Geruch nach Osmiumsäure wahrzunehmen ist. Das Salz hat ausserdem noch sehr merkwürdige Eigenschaften, besonders charakteristisch ist seine Indifferenz gegen Alkalien, was ich schon früher bei

anderen schwefligsauren Salzen der Platinmetalle zu bemerken Gelegenheit gehabt habe, namentlich bei den Doppelsalzen des Iridiums, Platins und Rhodiums. Etwas ganz ähnliches zeigt sich bei der interessanten Reihe von Doppelsalzen, welche an Stelle der schwefligen Säure salpetrige Säure enthalten. Kohlensaures Kali zerlegt es eben so wenig wie Aetzkalilösung; sie schlagen es nur aus seiner Lösung in Säuren unzersetzt nieder. Nur beim Sieden des Salzes in sehr concentrirter Kalilösung scheidet sich das Oxydulhydrat ab und in der Lösung lässt sich dann die schweflige Säure nachweisen. Eben so sonderbar ist sein Verhalten in der Hitze. Berzelius, welcher dieses Verhalten untersuchte, glaubte, dass es zum Theil mit blauer Farbe sich verflüchtigte; das ist aber keineswegs der Fall, sondern es zerlegt sich dabei vollständig und seine Zersetzungsproducte regeneriren einen geringen Antheil der ursprünglichen Verbindung. Es zersetzt sich nämlich das Salz theils in Schwefelosmium, theils in Osmiumsäure und schweflige Säure, und die letzteren bilden im kälteren Theile der Röhre, in welcher der Versuch gemacht wird, wieder das schwefligsaure Osmiumoxydul. In dem Antheile schwefliger Säure, welche den Schwefel zur Bildung von Schwefelosmium hergiebt, und in dem Osmiumoxydule ist genug Sauerstoff vorhanden, um einen Antheil des Osmiums im Salze zu Osmiumsäure zu oxydiren, — aus $2(OsO, SO_2)$ können sich $OsS + OsO_4 + SO_2$ bilden.

II. Ueber Sesquichlorür und Sesquioxydul des Osmiums.

Berzelius glaubte, wie schon in der Einleitung zu dieser Abhandlung bemerkt worden, dass das aus Osmiumsäure durch Ammoniak gewonnene ammoniakhaltige braune Oxyd Sesquioxydul-Ammoniak sei, und dass die Lösung desselben in Salzsäure beim Abdampfen ein braunes Doppelsalz gegeben habe, auf welches er vorzugsweise die Existenz des braunen Sesquichlorürs begründete. Wir aber haben es als eine Chlorverbindung einer ammoniakalischen Osmiumbase erkannt, in welcher kein Sesquioxydul, sondern das Oxyd OsO_2 vorkommt.

Das Sesquichlorür befindet sich in den rosenrothen Salzen des Osmiums, welche von einigen Chemikern und

auch von Berzelius bemerkt, aber nicht erkannt wurden, letzterer hielt sie für Sesquichloridverbindungen ($OsCl_3$). Das reine Sesquichlorür wird wohl nicht leicht darstellbar sein, weil sich die einfachen Chloride dieses Metalles so ausserordentlich leicht zersetzen. Schon aus den ersten Versuchen beim Behandeln des Osmiums mit Chlor hat man gesehen, dass das blaue Chlorür und das grüne Gemenge von diesem mit Chlorid bei Gegenwart von Wasser leicht in das rosenrothe Sesquichlorür, dann in das gelbe Chlorid und endlich in Osmiumsäure und in ein Gemenge von schwarzen Oxyden zerlegt werden. Aber auch die Darstellung der mehr constanteren Doppelsalze unterliegt grossen Schwierigkeiten mit Ausnahme der Chloriddoppelsalze $MCl, OsCl_2$, welche leicht gewonnen werden können. In dieser Eigenthümlichkeit des Osmiums liegt der charakteristische Unterschied desselben von dem ihm so ähnlichen Ruthen; dieses giebt so ungemein leicht Sesquichlorür und nur sehr schwer und auf Umwegen das Chlorid $RuCl_2$, jenes auf directem Wege gleich dem Platin und Iridium stets das Chlorid, während die Darstellung des Sesquichlorürs des Osmiums zu den schwierigsten Aufgaben gehört, und es hat uns viel Zeit, Mühe und Verschwendung an Material gekostet, um nur geringe zur Analyse hinreichende Mengen dieser Verbindung darzustellen. Vergebens habe ich mit allen möglichen Reductionsmitteln das Chloriddoppelsalz in Sesquichlorür überzuführen gesucht, bis endlich der Zufall zu einer exacten stets mit Erfolg gekrönten Methode führte, wahrend die scheinbar sichersten Methoden uns im Stiche liessen. Zwar ist es mir gelungen durch gleichzeitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Weingeist die gelbe Lösung des Chloriddoppelsalzes in die schön rothe des Sesquichlorürs umzuwandeln, aber es liess sich, der leichten Zersetzbarkeit wegen, aus dieser verdünnten Lösung kein zur Analyse brauchbares Salz gewinnen. Einmal gelang es mir beim Einleiten von Schwefelhydrogen in eine viel freie Salzsäure enthaltende Osmiumsäurelösung eine rosenrothe Lösung zu erhalten, welche mit einem Zusatze von Chlorammonium abgedampft eine geringe Menge eines sehr gut krystallisirten Doppelsalzes lieferte. Dieses

Salz, das analysirt wurde, war mir der erste feste Anhalt für die Existenz der rothen Sesquioxydulsalze; seine Formel ist $2.NH_4Cl + Os_2Cl_3$, also gleich dem Ruthensalze $2.NH_4Cl + Ru_2Cl_3$.

Herr Jacoby hatte ferner die Beobachtung gemacht, dass wenn man bei der Darstellung des Chloriddoppelsalzes aus einem Gemenge von Osmiumpulver und Chlorkalium mittelst Chlor eine stärkere Hitze als gewöhnlich einwirken lässt, man beim Auslaugen der geglühten Salzmasse mit heissem Wasser eine Lösung erhält, welche nach dem Herauskrystallisiren des Chloriddoppelsalzes eine Mutterlauge hinterliess, die etwas röthlich gefärbt war und beim Abdampfen viel Chlorkalium zurückliess, in welchem einzelne kleine schön rothe Krystalle vorkamen, welche nur mit Mühe ausgelesen und gesammelt werden konnten. Es gelang aus dem Ertrage mehrerer Aufschliessungen so viel reines Salz zu gewinnen, dass eine Analyse gemacht werden konnte. Das Salz hatte die Formel

$$3.KCl + Os_2Cl_3 + 6.HO,$$

war also von der normalen typischen Zusammensetzung der Sesquichlorürdoppelsalze der Platinmetalle, namentlich der des Rhodiums und Iridiums.

Herr Jacoby beschäftigte sich endlich mit der Wiederholung der Versuche der Herren Fritzsche und Struve, nicht im entferntesten ahnend, dass er dabei auf unser Sesquichlorür stossen würde. Es hatten nämlich die genannten Chemiker das osman-osmiumsaure Kali, eine der interessantesten Verbindungen des Osmiums, entdeckt, und beim Behandeln desselben mit Salzsäure mehrere Salze erhalten, über deren Natur die geringe Ausbeute ihnen keinen Schluss zu ziehen erlaubte. Dieser Gegenstand war also von ihnen offen gelassen und Herr Jacoby suchte sich darüber Licht zu verschaffen. Im Allgemeinen erhielt er dieselben Resultate, wie jene Herren, einige rothe, gelbe und grüne Salze, aber unter ihnen erkannte er und später auch ich unsere Sesquichlorürdoppelsalze des Kaliums und Ammoniums. Diese Wahrnehmung genügte uns, einen Blick in die hier vorgehende Reaction zu thun und im Zusammenhange mit den bei der Einwirkung des Ammoniaks

auf Osmiumsäure gewonnenen Erfahrungen auch eine Anschauung über die Bildungsweise und die Zusammensetzung des osman-osmiumsauren Kali zu gewinnen, welche den Gesichtskreis über diese merkwürdige Verbindung etwas erweitert; auch diente sie uns zur Feststellung einer sicheren Methode zur Darstellung des Kaliumdoppelsalzes des Osmiumsesquichlorürs. Es war das osman-osmiumsaure Kali durch Salzsäure unter Chlorentwickelung in Chlorammonium, unser Salz und noch andere Salze umgewandelt worden. Als Material zur Bildung unseres Salzes findet sich in dem osman-osmiumsauren Kali 1 Aeq. Kali und das Molekül Os_2O_4 (wir nehmen hier nicht Rücksicht auf die angenommene Formel), also auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Osmium; zur Bildung unseres Salzes aber sind auf 2 Os 3 K nöthig. Es konnte sich daher verhältnissmässig nur ein geringer Antheil unseres Salzes bilden, neben anderweitigen Salzen, deren Entstehen durch das freie Chlor auf mannigfaltige Weise modificirt werden kann. Setzt man aber zu dem Salze, bevor man es mit Salzsäure behandelt, eine hinreichende Menge Chlorkalium hinzu, so bildet sich nur unser Salz und die Ausbeute ist bedeutend grösser; aber das freiwerdende Chlor kann zersetzend auf das Salz einwirken, was auch in der That geschieht, es muss daher die Wirkung des Chlors paralysirt werden. Auf diesen Principien beruht folgende einfache Methode der Darstellung. Man löst in einer concentrirten Lösung von OsO_4 in Wasser eine hinreichende Menge Aetzkali thut darauf Ammoniak hinzu und sättigt dann, wenn die Lösung aus der rothbraunen Farbe in die gelbe übergegangen ist, bevor noch osman-osmiumsaures Kali sich auszuscheiden beginnt, mit verdünnter Salzsäure. Hierbei entwickelt sich keine Spur freien Chlors, denn dieses wirkt sogleich zersetzend auf den gebildeten Salmiak und wird von diesem gebunden; dann raucht man rasch im Wasserbade bis zur Trockne ab. Auf dem Boden der Abrauchschale befindet sich das Sesquichlorürdoppelsalz des Osmiums krystallisirt, während Chlorkalium und Salmiak die oberen Schichten bilden; diese müssen vorsichtig abgenommen werden und dann die untere rothe Salzschicht mit eiskaltem Wasser in

geringen Antheilen ausgewaschen werden. So sicher auch diese Methode ist, so erfordert sie doch grosse Geschicklichkeit und Umsicht, weil das Salz an und für sich leicht zersetzbar ist.

Das *Kalium-Osmiumsesquichlorür*, $3.KCl, Os_2Cl_3 + 6.HO$, im an der Luft verwitterten Zustande $3.KCl, Os_2Cl_3 + 3.HO$, wird wasserleer bei 150 bis 180° C. Im krystallisirten Zustande hat es eine schön dunkelrothe oder rothbraune Farbe, im zerfallenen ist es hell rosenroth. Es ist ungemein leichtlöslich in Wasser und seine concentrirte Lösung hat eine prachtvoll tief kirschrothe Farbe, wie die Lösungen des Rhodiumsesquichlorürs und des Rutheniumchlorids. In Alkohol ist es ebenfalls sehr leicht löslich, unlöslich in Aether.

Es ist wie alle Osmiumsalze sehr leicht zersetzlich, indem seine wässrige Lösung gleich den Ruthensesquichlorürsalzen, besonders beim Erhitzen sich bräunt und endlich ein schwarzes Oxychlorür sich abscheidet, während freie Salzsäure in Lösung bleibt. Es hat einen stark zusammenziehenden, der Gerbsäure ähnlichen Geschmack, mit einem widerlich süsslichen Nachgeschmack.

Seine Lösung verhält sich gegen Reagentien auf folgende Weise:

1) *Aetzkali* bildet sogleich einen braunröthlichen Niederschlag von Sesquioxydulhydrat, der zum Theil in Kali löslich ist. Der gelöste Theil fällt beim Sieden dunkler gefärbt heraus.

2) *Aetzammoniak* fällt ebenfalls das Hydrat, welches jedoch ammoniakhaltig ist und sich, wahrscheinlich unter Bildung einer copulirten Base, in einem Ueberschuss von Ammoniak löst.

3) *Kohlensaures Kali* wirkt wie Aetzkali.

4) *Salpetersaures Silberoxyd* fällt alles Osmium als schmutzig-graubraunen Niederschlag, der in Ammoniak ohne Farbenveränderung löslich ist.

5) *Gerbsäure* färbt die Lösung beim Erhitzen blau (Reduction zu Chlorür).

6) *Weingeist* damit längere Zeit bei Zugabe von etwas

HCl erhitzt, färbt die Lösung violettblau (ebenfalls Reduction).

7) *Schwefelwasserstoff* fällt sogleich ein braunschwarzes Sulfuret, wahrscheinlich Os_2S_8.

8) *Schwefelammonium* wirkt wie 7; das Sulfuret ist unlöslich im Fällungsmittel.

Die Analyse wurde auf die Weise bewerkstelligt, dass das Salz in einem Platinschiffchen abgewogen bei 180° C. im Luftbade getrocknet wurde, um den Wassergehalt zu bestimmen; dann wurde es in einem Apparate, dessen Einrichtung der Art war, dass die auftretende Salzsäure aufgefangen werden konnte, mittelst Wasserstoffgas reducirt. Diese Salzsäure wurde bestimmt, sie drückt die Menge des mit dem Osmium verbundenen Chlors aus, der Rest im Platinschiffchen giebt die Menge von Chlorkalium und metallischem Osmium an. Zieht man diesen Rest mit Wasser aus und bestimmt in der Lösung das Chlor, so hat man alle Data zur genauen Bestimmung des Chlorkaliums und des Osmiums. Diese Methode ist genauer als die directe Wägung des metallischen Osmiums, der sich viele Schwierigkeiten entgegentellen.

I. Das Salz aus dem osman-osmiumsauren Kali dargestellt.

0,500 Grm. 0,046 HO.
0,362 Os + KCl mit 0,091 Grm. Cl.
0,089 Cl an Os gebunden.

II. Auf andere Weise gewonnen.

0,263 Grm. 0,024 HO.
0,191 Os + KCl mit 0,049 Cl.
0,048 Cl an Os gebunden.

Die Formel $3.KCl, Os_2Cl_3 + 6.HO$ erfordert:

		In 100 Theilen nach Rechnung.	Gefunden. 1.	2.
2Os	= 199,4	34,18	34,60	33,55
3Cl	= 106,3	18,22	17,60	18,28
3.KCl	= 223,7	38,34	37,80	38,27
6.HO	= 54,0	9,26	9,20	9,14
	583,4	100,00		

Ammonium-Osmiumsesquichlorür, $2.NH_4Cl, Os_2Cl_3 + 3.HO$. Dieses Salz war die erste Sesquichlorürverbindung des Osmiums, welche von mir schon seit längerer Zeit dargestellt worden, und zwar, wie schon früher angegeben, durch Behandeln einer an Salzsäure sehr reichen Osmiumsäure mit Schwefelwasserstoff, wobei sie roth wurde, und darauf mit einem Zusatze von Salmiak abgedampft dieses Salz gab. Es hat die Eigenschaften des Kaliumsalzes, gehört aber zu einer anderen Reihe von Sesquichlorürsalzen, welche an Stelle von 3 Aeq. alkalischen Chlormetalles nur 2 Aeq. desselben enthalten, ähnlich den Doppelsalzen der Sesquichlorüre des Ruthens und Rhodiums.

Die Analyse hat folgende Resultate ergeben:

1 Grm. gab 0,45 Grm. Os, 0,402 Cl, 0,08 Grm. NH_4, 0,068 HO.

Die obige Formel erfordert:

		in 100 Theilen nach Rechnung.	nach der Analyse.
2Os	= 199,4	45,35 Os	45,00
5Cl	= 177,3	40,32 Cl	40,20
$2.NH_4$	= 36,0	8,19 NH_4	8,00
3.HO	= 27,0	6,14 HO	6,80
	439,7	100,00	100,00

Osmiumsesquioxydul erhält man aus obigen Salzen, wenn man sie mit kohlensaurem Natron mischt, in einer Kohlensäureatmosphäre schwach erhitzt, und die Salzmasse auslaugt. Das getrocknete schwarze Oxyd ist wasserleer und unlöslich in Säuren. Es ist keine Analyse gemacht worden.

Osmiumsesquioxydulhydrat, $Os_2O_3 + 3.HO$. Es ist hier nach Analogie mit dem Rutheniumsesquioxydul diese Formel angenommen, ohne dass sie durch eine Analyse festgestellt worden. Die Schwierigkeit der Darstellung der Sesquichlorürsalze in grösserer Menge erlaubte uns nicht, das Oxydhydrat in zur Analyse gehöriger Menge darzustellen. Es ist in getrocknetem Zustande löslich in Säure, hat eine schmutzig braunrothe Farbe, und seine Lösungen geben nicht mehr so reine und gut krystallisirbare Salz als man sie auf die angeführte Weise erhalten kann.

III. Osmiumchlorid und Oxyd.

Beide Verbindungen sind schon von Berzelius beimmt, und das Doppelsalz analysirt worden.

Das *Osmiumchlorid*, $OsCl_2$, ist jener mennigrothe Körper elcher sich gleichzeitig mit dem blauen Chlorür bildet, enn das Metall beim Erhitzen mit Chlor behandelt wird. r löst sich leicht in Wasser und Alkohol, und diese Löngen haben eine goldgelbe Farbe, allein sie zerlegen sich hr schnell, um so schneller, je verdünnter sie sind. Es llt ein schwarzes Oxyd nieder, Osmiumsäure und freie ilzsäure bleiben in der Flüssigkeit. Die Gegenwart freier ilzsäure, besonders aber von Chloriden der leichten Melle, verzögern diese Zersetzung, daher denn auch die hloriddoppelsalze bedeutend constanter sind als das einche Chlorid, aber auch sie zerlegen sich auf ähnliche Teise, besonders beim Sieden einer verdünnten wässrigen ösung. Es ist schon früher bei dem Osmiumsesquichlorür nd dem Ruthensesquichlorür ein ähnliches Verhalten beachtet worden, so dass Ruthen und Osmium in dieser eziehung mit einander übereinkommen. Von den Doppelilzen des Chlorids ist bisher nur eines, und zwar das von erzelius dargestellte

Kalium-Osmiumchlorid, $KCl, OsCl_2$, bekannt, ein in braun Oktaëdern krystallisirendes, schwer lösliches Salz, das n ähnlich zusammengesetzten Doppelsalzen des Platins, s Palladiums, Iridiums und Ruthens isomorph ist, sich it hellgelber Farbe in Wasser löst und in Alkohol unilich ist. Im feinkrystallinischen Zustande hat es eine ennigrothe Farbe und einen zusammenziehenden Gehmack. Zu dem was Berzelius von diesem Repräsenaten der Osmiumsalze angeführt hat, will ich nachfolgen hinzufügen.

Was die Darstellungsweise desselben anlangt, so kann n die von Berzelius schon angewendete Methode, mlich das Erhitzen eines Gemenges von Metallpulver mit ilorkalium und Behandeln mit trocknem Chlorgase in Anndung bringen, oder man substituirt das Metall durch s Oxysulfuret des Osmiums, welches man so leicht aus

der rohen Osmiumsäure durch Schwefelwasserstoff gewinnt, oder man versetzt die rohe Osmiumsäurelösung, welche stets freie Salz- und Salpetersäure enthält, mit Chlorkalium, setzt etwas Weingeist hinzu und dampft ab. Die empfehlenswertheste Methode ist die, dass man Schwefelosmium mit Chlornatrium mischt, diese Mischung in einer Röhre in schwacher Glühhitze mit ungetrocknetem Chlorgase behandelt und dann die Masse mit Wasser auszieht. Man hat nun eine Lösung des Natriumsalzes, aus der man nach Belieben entweder dieses Salz durch Abdampfen oder das Ammoniumsalz durch Salmiak, oder das Kaliumsalz durch Chlorkalium darstellen kann.

Löst man das Kaliumsalz in vielem Wasser, so nimmt die Lösung nach einiger Zeit eine grünliche Farbe an, was den Beginn der oben angeführten Zersetzung andeutet, welche bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam erfolgt (bei den Ruthensalzen stellt sich diese Zersetzung viel früher und leichter ein). Kocht man aber die Lösung, so wird sie schwarz und trübe, riecht etwas nach Osmiumsäure und reagirt auf freie Salzsäure, während sie in unzersetztem Zustande neutral ist (die Osmiumsäure reagirt nicht sauer). Die Schwärzung rührt von einem sich ausscheidendenden Oxyde her, wobei die Lösung selbst eine röthliche Farbe angenommen und theilweise in Sesquichlorür übergegangen ist; aber auch dieses zersetzt sich beim fortgesetzten Sieden, so dass die Flüssigkeit endlich farblos wird und alles Salz in Oxyd, Osmiumsäure und freie Salzsäure zersetzt ist. Dieses Oxyd verpufft nicht beim Erhitzen; es ist von mir mit folgenden Resultaten analysirt worden: 0,775 Grm. gaben 0,559 Grm. Metall, 0,038 Grm. Chlor und 0,178 Grm. Verlust an Sauerstoff und Wasser. Es ist also ein Oxychlorid mit sehr geringem Chlorgehalte, welches sehr schwer in Säuren löslich ist, sich aber in Königswasser unter Bildung von Chlorid und Osmiumsäure vollkommen löst. Beim Erhitzen in einer Röhre giebt es Wasser, Osmiumsäure und einen geringen blaugrünen Anflug von Chlorür und Chlorid.

Die Lösung des Doppelsalzes lässt sich, wenngleich schwierig, durch öfteres Behandeln mit Alkohol allein, oder mit HS und jenem zugleich in Sesquichlorür umwandeln, aber sie giebt kein gut krystallisirbares Salz. Das Verhalten des Chloriddoppelsalzes gegen Reagentien ist bekannt; auch habe ich in meinen Beiträgen das Wichtigere darüber mitgetheilt. Unter diesen Reactionen haben mich die der Alkalien und des salpetersauren Silberoxyds besonders interessirt, so dass ich hier einiges darüber mittheilen will.

Die Reaction des Kali ist eigenthümlich und bisher noch nicht aufgeklärt. Es entfärbt sich nämlich die Lösung des Osmiumsalzes, was offenbar eine Zersetzung andeutet, aber es bildet sich kein Niederschlag, kein Oxyd; erst beim Erhitzen scheidet sich dieses nach und nach mit blauschwarzer Farbe aus. Es hat sich offenbar bei der Einwirkung des Kali ein Oxydhydrat ausgeschieden, das sich aber in Kali gelöst hat; dieses an Wasser höchst wahrscheinlich reiche Hydrat, wie das des Ruthens mit 5 Aeq. Wasser muss entweder farblos oder wenig gefärbt sein. Erhitzt man nun das Ganze, so geht das lösliche höhere Hydrat in das in Kali unlösliche schwarze normale Hydrat $OsO_2 + 2.HO$ über und fällt heraus. Diese Erklärung ist nicht aus der Luft gegriffen, sondern sie gründet sich auf analoge Fälle, wie die beim Rutheniumoxyde, $RuO_2 + 5.HO$, das sich ebenfalls in Kali löst, wie das Rhodiumsesquioxydulhydrat, $Rh_2O_3 + 5.HO$, das aus der gelben Lösung beim Erhitzen als schwarzes unlösliches Hydrat, $Rh_2O_3 + 3.HO$ herausfällt. Bei jenen Salzen lässt sich das Angeführte analytisch nachweisen, beim Osmium leider nicht; aber dass ein solches wenig gefärbtes Hydrat des Osmiumoxyds wirklich existirt, lässt sich daraus entnehmen, dass, wenn man das Osmiumsalz in seiner Lösung mit sehr verdünntem Ammoniak behandelt, welches minder lösend auf das Oxyd wirkt, man einen gelblich weissen Niederschlag erhält, der höchst wahrscheinlich jenes Hydrat ist, sich aber nicht rein erhalten lässt, da er sich sehr rasch

mit Ammoniak verbindet, sich bräunt und zu einer ammoniakhaltigen Osmiumbase wird, nämlich zu

$$NH_3\widehat{Os, O_2} + HO\,^{*}).$$

Die Reaction des salpetersauren Silberoxyds auf die Lösung unseres Salzes hat Jacoby näher untersucht; er fand, eben so wie ich, dass ein olivengrüner (nicht schwarzer) Niederschlag entsteht, der das ganze Osmium der Lösung enthält. Dieser Niederschlag ist

das *Silberosmiumchlorid*, $AgCl + OsCl_2$, das im getrockneten Zustande schmutzig grau-grün und wasserleer ist. Im feuchten Zustande wird es von einer geringen Menge Ammoniak mennigroth gefärbt und diese Färbung geht beim Zusatz von geringen Quantitäten Säuren, besonders NO_5 und SO_3 wieder in die ursprüngliche olivengrüne über. Im grünen Zustande ist die Verbindung in Wasser gänzlich unlöslich, im rothen mit Ammoniak durchtränkten Zustande löst es sich in Wasser vollkommen mit gelber Farbe auf. Als ich diese Reactionen in meinen Beiträgen aufnahm, glaubte ich annehmen zu können, dass das Ammoniak das Chlorsilber ausziehe, und dass sich Chlorammonium bilde, welches mit dem Osmiumchlorid sich zu dem mennigrothen Ammoniumdoppelsalze vereine, was durch seine Löslichkeit in Wasser sehr wahrscheinlich wurde; nur lässt sich das Regeneriren der ursprünglichen Färbung durch Säuren nicht erklären, ein Umstand, der meiner Aufmerksamkeit damals entgangen war, obgleich schon H. Rose diese Reaction angegeben hatte. Die grüne Farbe dieser Verbindung ist mir stets ein Räthsel geblieben, und ich gerieth auf die Vermuthung, dass bei dieser Reaction, wie beim Iridium, möglicherweise eine Reduction erfolgen, dass sich ein Antheil des Osmiumchlorids in das blaue Chlorür reducirt haben könne; aber diess kann nicht der Fall sein, da die Flüssigkeit vor wie nach der Reaction neutral

*) Ich nehme Gelegenheit zu bemerken, dass alle Niederschläge, welche Ammoniak in den Lösungen der Osmium- und Ruthensalze hervorbringen, reich an Ammoniak sind, oft auf ein Aeq. Metall ein Aeq. Ammoniak, so dass einige von ihnen wirkliche und zwar sehr constante Basen sind.

bleibt; auch spricht das Resultat der Analyse für obige Formel.

I. 1,028 Grm. der Verbindung gaben 0,349 Ag, 0,331 Os und 0,348 Cl.

II. 0,500 Grm. der Verbindung gaben 0,170 Ag, 0,159 Os und 0,171 Cl.

Die Formel erfordert in 100 Theilen:

		Nach Rechnung.	Nach der Analyse.		
				I.	II.
Ag	108	34,45	Ag	34	34
Os	99,7	31,72	Os	32	31,80
3Cl	106,3	33,85	Cl	33,86	34,20
	314,0	100,00			

Silberosmiumchloridammoniak, $AgCl, OsCl_2 + NH_3$. Es wurde auf die Weise dargestellt, dass das ausgewaschene noch feuchte olivengrüne Silbersalz mit Ammoniak übergossen und sogleich auf ein Filtrum gebracht wurde. Wie gesagt, in diesem feuchten mit Ammoniak durchtränkten Zustande löst es sich in vielem Wasser zu einer gelben Flüssigkeit auf; wäscht man es aber auf dem Filtrum mit Wasser aus, so erfolgt die Lösung unter Zersetzung langsamer; die durchlaufende gelbe Lösung enthält mehr Osmiumsalz als der Zusammensetzung des Ganzen entspricht, die rothe Verbindung wird immer blasser, und endlich bleibt Chlorsilber ungelöst zurück. Daher darf man das Präparat nicht auswaschen, sondern muss es durch Auspressen zwischen Papier möglichst trocken herzustellen suchen. Beim Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet nicht nur das adhärirende Ammoniak, sondern auch ein Antheil des chemisch gebundenen, so dass das Präparat an einigen Stellen braun wird. Es ist offenbar eine sehr lose Verbindung von Ammoniak mit dem Silberosmiumchlorid, ähnlich den Verbindungen desselben mit Chlorcalcium und Quecksilberchlorid und Chlorür etc. Es konnte daher nur eine theilweise schon zersetzte Verbindung bei der Analyse zur Anwendung kommen.

0,500 Grm. derselben gaben 0,161 Ag, 0,158 Os, 0,164 Cl und 0,018 Grm. NH_3, was auf 100 Theile giebt:

32,20	Ag
61,60	Os
32,80	Cl
3,60	NH_3
100,00	

Also eine Verbindung, welche auf 3 Aeq. grünen Salzes 2 Aeq. Ammoniak enthält, $3(AgCl, OsCl_2) + 2.NH_3$. Die nicht zersetzte mennigrothe Verbindung wird wahrscheinlich der aufgestellten Formel entsprechen.

Ammonium-Osmiumchlorid, $NH_4Cl + OsCl_2$, gewinnt man aus der durch Aufschliessen des Oxysulfurets mittelst Chlorgas gewonnenen Lösung des Natrium-Osmiumchlorids durch Hinzuthun von gepulvertem Chlorammonium. Man erhält sogleich einen rothbraunen Niederschlag von Ammonium-Osmiumchlorid, aus dessen Mutterlauge beim langsamen Abdampfen man schwarzbraune grössere Oktaëder desselben Salzes erhält. Es hat dieselben Eigenschaften, welche uns an dem Kaliumsalze bekannt sind, nur zersetzt es sich in verdünnter Lösung beim Sieden leichter als jenes. Beim Erhitzen desselben im bedeckten Tiegel erhält man einen sehr schönen metallischen Osmiumschwamm. Die Analyse ergab Folgendes.

I. 1,00 Grm. gab 0,448 Os und 0,472 Cl.

II. 1,00 Grm. gab 0,443 Os und 0,479 Cl.

		in 100 Theilen nach Rechnung.	Nach der Analyse. I.	II.
Os	99,7	44,50	44,80	44,30
NH_4	18,0	8,04		
Cl	106,3	47,46	47,20	47,90
	224,0	100,00		

Natrium-Osmiumchlorid, $NaCl + OsCl_2 + 2.HO$. Die Darstellung dieses schönen Salzes ist schon früher angeführt; es krystallisirt in zollangen, orangefarbenen rhombischen Prismen, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, und hat dieselbe typische Zusammensetzung wie die entsprechenden Doppelsalze des Iridiums und Platins. Seine Analyse hat folgende Resultate gegeben:

I. 1,00 Grm. gab 0,398 Os, 0,291 Cl, 0,240 NaCl und 0,073 HO.

II. 1,00 Grm. gab 0,399 Os, 0,289 Cl, 0,238 NaCl und 0,073 HO.

		In 100 Theilen nach Rechnung.	Nach der Analyse. I.	II.
Os	99,72	41,14	39,80	39,90
2Cl	70,92	29,25	29,10	28,90
NaCl	53,76	22,18	24,00	23,80
HO	18,00	7,43	7,30	7,30
	242,40	100,00		

Osmiumoxyde.

a) *Wasserleeres Oxyd*, OsO_2; ein schwarzgraues unlösliches Pulver, sehr indifferent, durch Erhitzen des Kaliumdoppelsalzes mit kohlensaurem Natron von Berzelius dargestellt aber nicht analysirt, später von mir analysirt.

Schöner erhält man dieses Oxyd, wenn man es aus dem osmiumsauren Kali = KO, OsO_3 dargestellten Oxydhydrat darstellt, indem man dieses in einem bedeckten Tiegel stark erhitzt; es bleibt unter Entwickelung von H, OsO_4 und HO (aus $2(OsO_2 + 2.HO)$ bilden sich OsO_2, OsO_4, H_2 und 2.HO) als dunkelkupferrothe metallglänzende Stücke zurück.

b) *Normales Oxydhydrat*, $OsO_2 + 2.HO$. Man erhält es durch Fällen des Kaliumdoppelsalzes beim Erhitzen mit Kalilösung; es ist stets kalihaltig, schon früher von mir analysirt. Reiner und leichter erhält man es, wenn eine Lösung des osmiumsauren Kali (KO, OsO_3) mit sehr verdünnter Salpetersäure zerlegt wird (aus $2.OsO_3$ bilden sich OsO_2 und OsO_4). Es fällt ein schwarzes, lockeres, etwas schleimiges Hydrat nieder, das zu sehr schweren, schwarzbraunen Stücken mit einem schwachen Kupferglanze schillernd eintrocknet. Dieses Hydrat hat einen glänzenden muschligen Bruch, und erleidet beim Erhitzen obige Zersetzung, indem es unter einer kleinen Explosion und Funkensprühen und unter Entwickelung von H, OsO_4 und HO zu wasserleerem Oxyde wird. Das trockne Hydrat ist in Salzsäure sehr schwer löslich, ohne Oxydation unlöslich in NO_5 und SO_3; das noch feuchte Hydrat löst sich etwas leichter, aber nur in Salzsäure.

Es giebt höchstwahrscheinlich noch ein anderes dem Ruthenoxydhydrate, $RuO_2 + 5.HO$ adäquat zusammengesetztes Hydrat des Osmiumoxyds = $OsO_2 + 5.HO$. Noch aber kenne ich keine Methode zu seiner Darstellung; es

ist der hellgelbe, durch Ammoniak aus einer Osmiumoxydlösung herausfallende Niederschlag, welcher sich sehr rasch mit Ammoniak verbindet und zu einer braunen Osmiumbase wird. Dieses Hydrat verliert ungemein leicht 3 Aeq. HO und geht in das schwarze normale Hydrat $OsO_2, 2.HO$ über, besonders bei Einwirkung von Wärme. Aehnliches zeigen die Hydrate des Rhodiumoxyds und des Kupferoxyds, welche beim Erhitzen in Wasser zu niederen Hydraten werden. Aus der Existenz dieses Hydrats erklärt sich die bisher nicht aufgeklärte Erscheinung, dass eine Osmiumoxydlösung von Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt, sondern entfärbt wird, und das Niederfallen und Ausscheiden des Oxyds erst beim Erhitzen eintritt. Das höhere Hydrat ist nämlich in Kali löslich, das normale nicht, ganz so wie beim Rutheniumoxyde und dem Rhodiumsesquioxydul.

IV. **Osmiumhypersäure,** Osmiumsäure von Berzelius $= OsO_4$.

Keine der Osmiumverbindungen ist so merkwürdig wie dieses flüchtige Oxyd, keine ist in so mannigfaltigen Richtungen untersucht worden als diese, und dessen ungeachtet haben die Chemiker eine falsche Vorstellung von einem Körper den sie eine Säure nennen, während Niemand bisher saure Eigenschaften an demselben entdeckt hat. Wir sind gewöhnt an den Säuren folgende Merkmale wahrzunehmen: Im wasserfreien Zustande sind sie neutral, im Hydratzustande sauer reagirend auf Pflanzenfarben, und bilden mit Basen, deren Eigenschaften sie abschwächen oder aufheben, *Salze.* Keine dieser Eigenschaften kommt unserer Verbindung zu. Sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben, hat einen scharfen pfefferartigen Geschmack, der einige Aehnlichkeit mit dem Geschmacke einiger Pflanzenbasen zeigt, und *bildet keine Salze.* Niemand hat je ein Salz dieses Oxyds gesehen, dargestellt oder analysirt. Daher nannten alle älteren Chemiker diese Verbindung Osmiumbioxyd, bis Berzelius sie analysirte und ihr den Namen einer Säure beilegte, aber nur aus dem alleinigen Grunde, weil sie gegen 1 Aeq. Radical 4 Aeq. Sauerstoff enthielt, ein

Verhältniss, dass sich mehr für eine Säure als für ein anderes Oxyd eignete. Auch hat Berzelius von osmiumsauren Salzen gesprochen, und andere haben ihm nachgeredet. Nach meinen Erfahrungen gehört dieses Oxyd zu einer neuen Kategorie von Körpern, als deren erster Repräsentant die Rutheniumhypersäure aufgetreten ist, nämlich zu Verbindungen, welche zu den Säuren in derselben Beziehung stehen, wie die Hyperoxyde zu den basischen Oxyden. In neuester Zeit sind noch zwei Glieder solcher Verbindungen, die Benzoë- und Essighypersäure, von Brodie hinzugekommen. Dass das flüchtige Oxyd des Osmiums keine Säure ist, glaube ich durch folgende Thatsachen beweisen zu können. Dieses Oxyd des Osmiums, wenn es eine flüchtige Säure wäre, könnte sich eben so wenig, wie die flüchtige schwache Kohlensäure aus einer stark alkalischen Lösung beim Erhitzen verflüchtigen. Aus einer concentrirten Kalilösung lässt sich der grösste Theil der Osmiumsäure abdestilliren, ein anderer zerlegt sich in Sauerstoff und in das sogenannte osmigsaure Kali, und dieses zerfällt später beim Sieden in sogenannte Osmiumsäure, Osmiumoxyd und *freies Kali*; wird ferner in eine concentrirte Lösung von Aetzkali, der man Osmiumoxydhydrat hinzugethan hat, Chlor hineingeleitet, so destillirt das flüchtige Osmiumoxyd, ohne äussere Erwärmung, blos durch die Wärmeentwickelung bei der Reaction des Chlors auf Kali bei ungefähr 60° C. über, und zwar bevor noch das Kali mit Chlor gesättigt ist, bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von freiem Kali. Dasselbe erfolgt, wenn ein Hydrat eines Ruthenoxydes auf ähnliche Weise behandelt wird, hier aber destillirt Ruthenhypersäure über. Werden Lösungen des sogenannten osmigsauren Kalis längere Zeit in starkem Sieden erhalten, so zerlegt sich die osmige Säure in Oxyd und OsO_4, aber diese vereinigt sich nicht mit dem Kali, das frei wird, sondern destillirt über. Endlich ist folgender Versuch gleichsam das *experimentum crucis* zur Beweisführung meiner Behauptung. Wer etwas Osmiumsäure vorräthig hat, kann sich von der Wahrheit der folgenden Thatsachen überzeugen. Man thut in eine nicht zu verdünnte Lösung des flüchtigen Osmiumoxyds

ein Stück Aetzkali, sogleich erwärmt sich die Flüssigkeit, und es bilden sich blutrothe Zonen in der Nähe des Aetzkali; nach Maassgabe des gelösten Kali bildet sich sehr rasch unter Sauerstoffverlust KO, OsO_3, aber die vollständige Umwandlung aller Osmiumsäure in das obige Salz erfolgt nur langsam, daher denn keine Sauerstoffentwickelung wahrzunehmen ist. Bei dem grossen Ueberschuss an Kali könnte sich möglicherweise Kaliumhyperoxyd bilden, das nur sehr langsam, und daher für die Wahrnehmung nicht bemerkbar, den Sauerstoff entlässt. Diese rothe ins bräunliche spielende Flüssigkeit riecht noch stundenlang nach freier Osmiumhypersäure, bis sie zuletzt den Geruch verliert, den pfefferartigen Geschmack in einen süss zusammenziehenden des Salzes KO, OsO_3 umgewandelt hat; dann ist das Ganze in dieses Salz ohne Reductionsmittel umgewandelt. Doch lange bevor noch dieser Zeitpunkt eintritt, kann man die Gegenwart des genannten Salzes in der Lösung nachweisen, denn sättigt man das freie Kali mit sehr verdünnter Salpetersäure, so fällt sogleich ein bedeutender Antheil von schwarzem Osmiumoxydhydrat nieder, was nicht geschehen könnte, wenn die gefärbte Flüssigkeit osmiumsaures Kali enthielte. Der Niederschlag beweist die Gegenwart des Salzes KO, OsO_3, er beweist ferner, dass hier das Kali auf ganz ähnliche Weise auf die Osmiumhypersäure reducirend wirkt, wie die Säuren auf die Hyperoxyde der basischen Metalloxyde. In verdünnten Lösungen der Osmiumhypersäure wirkt das Kali nur schwach und langsam, aber ein Zusatz von einigen Tropfen Alkohol oder salpetrigsauren Kalis leitet die Reduction rasch ein. Es ist daher die Umwandlung des früheren Namens Osmiumsäure in Osmiumhypersäure und des der osmigen Säure OsO_3 in Osmiumsäure eine nothwendige Consequenz ihres Verhaltens, und hat zudem noch den Vortheil, dass die Osmiumsäure OsO_3 gleiche Zusammensetzung und gleiche Benennung mit den meisten übrigen Metallsäuren erhält.

Für die Lehre über die Osmiumhypersäure sind noch folgende Verhältnisse zu beachten. Sie wirkt besonders auf organische Körper als ein starkes Oxydationsmittel, ja wie

das Ozon, durch das eine oder das andere Aequivalent Sauerstoff, welches minder stark als die übrigen gebunden ist. Sie entfärbt die Indigolösung, macht das Jod aus dem Jodkalium frei. Sie wandelt den Alkohol in Aldehyd und Essigsäure, die Kohlenhydrate in Oxal- und Kohlensäure, Salicin und Indigo in Salicylsäure um. Sie würde eines der vortrefflichsten, langsam und regelmässig wirkenden, für die Anwendung besonders zu empfehlenden Oxydationsmittel sein, wenn ihre Darstellung minder kostspielig und widerwärtig wäre. Bei dieser oxydirenden Wirkung wird sie in den meisten Fällen zu Oxyd OsO_2 reducirt und dieses ist die festeste und constanteste Sauerstoffverbindung des Osmiums. Die bei solchen Reactionen auftretenden schwarzen Niederschläge hielt man früher für reducirtes Metall. Von Interesse ist ihre Einwirkung auf Ammoniak, das sie vollkommen verbrennt, wie Sauerstoff, Chlor und Königswasser. Der Erfolg ist hier ein verschiedener, je nach den Umständen. Ammoniak allein reducirt die Osmiumhypersäure nicht weiter als bis zu Oxyd, indem es selbst seinen ganzen Wasserstoff verliert und Stickstoff frei wird. Amidverbindungen bilden sich dabei nicht, denn sie zeigt in dieser Beziehung ein ähnliches Verhalten wie die Salpetersäure, welche ebenfalls in den meisten Fällen zu Oxyd reducirt wird. Die Einwirkung der Osmiumhypersäure auf Ammoniak lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen: $3.OsO_4 + 2.NH_3 = 3.OsO_2 + N_2 + 6.HO$. Das sich dabei ausscheidende Oxyd zeigt eine ungewöhnliche Affinität zu anderen Körpern. Ist Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so verbindet es sich mit diesem zu einer copulirten Ammoniakbase; wirkt gleichzeitig Kali darauf ein, so vereinigt sich das Oxyd mit dem freigewordenen Stickstoff und zugleich auch mit dem Kali zu osmanosmiumsauren Kali, und das Schema für diese Reaction kann auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$6.OsO_4 + 4.NH_3 + 3.KO = 3(NOs_2O_4, KO) + N + 12.HO.$$

Dass das obige Schema für die Einwirkung des Ammoniaks auf die Osmiumhypersäure nicht nur ein blos berechnetes, sondern auch thatsächlich constatirtes ist, beweist folgender Versuch. Ein Gemenge von gleichen Theilen

Osmiumhypersäurelösung und Ammoniakflüssigkeit wurde in einem Apparate, aus welchem alle Luft durch die Flüssigkeit verdrängt, und der so eingerichtet war, dass das bei der Reaction auftretende Gas in mit Wasser gefüllten Röhren aufgefangen werden konnte, zwei Tage hindurch einer Temperatur von 60—80° C. ausgesetzt. Als die Einwirkung beendigt war, erhielt man in dem Recipienten 130 C.C. Stickgas, welches auf Gewicht berechnet 0,163 Grm. Stickstoff giebt. Von dem aus der Hypersäure gebildeten Producte erhielt man 2,36 Grm. von der Zusammensetzung $\widehat{NH_3Os}, O_2 + HO$. Ist jenes Schema richtig, so muss diese Menge Stickstoff, als Wirkungswerth von 2 Aeq. Ammoniak, 3 Aeq. Osmiumhypersäure zu 3 Aeq. Osmiumoxyd reducirt, dieses 3 Aeq. unzersetztes Ammoniak aufgenommen und 3 Aeq. obiger Verbindung gebildet haben, was auch in der That zutrifft, denn berechnet man wie viel 0,163 Grm. Stickstoff von der Verbindung hätte geben sollen, so erhält man 2,4 Grm., was mit dem factischen Resultate sehr nahe übereinstimmt. Das vollständige Schema der ganzen Reaction wird folgendes sein:

$$3.OsO_4 + 5.NH_3 = 3(\widehat{NH_3Os}, O_2 + HO) + N_2 + 6.HO.$$

Diese Anschauungsweise ist für alle Reactionen, in welchen die Hypersäure mit Ammoniak in Wechselwirkung tritt, fest im Auge zu behalten. Zwar kann die Säure durch andere Reductionsmittel, durch SO_2 und Gerbsäure, noch weiter bis zu dem Oxydule reducirt werden, aber diese Reduction, wie die bis zu Metall, tritt nur in seltenen Fällen ein.

Am Schluss dieser Besprechung über die Natur der Osmiumhypersäure will ich noch über eine leichte Darstellungsweise dieser Hypersäure das Nöthige anführen. Diese Methode gründet sich auf das Factum, dass diese Hypersäure keine sauren Eigenschaften besitzt. Die an Osmiumhypersäure reichen Destillate, welche man bei der Bearbeitung des aufgeschlossenen Osmium-Iridiums erhält, und welche viel Salpeter-Salzsäure enthalten, unterwirft man einer abermaligen Destillation in einer Retorte mit grosser, gut abgekühlter Vorlage, und destillirt ungefähr

ein Drittel des Ganzen über. Dabei geht vorzugsweise die sehr flüchtige Hypersäure über, während der grösste Theil der anderen Säuren in der Retorte zurückbleibt. Nun sättigt man das Destillat bis zur deutlich alkalischen Reaction. Von dieser Flüssigkeit destillirt man ebenfalls ein Drittel ab, und erhält auf diese Weise in der Vorlage eine vollkommen reine Osmiumhypersäure, theils als eine concentrirte Lösung, theils als wasserleere Hypersäure in schönen grossen Krystallen von Dimensionen, wie sie so gross und schön beim Verbrennen des Osmiumpulvers im Sauerstoffgase nie erhalten werden können.

Die Operationen können ohne Gefahr und Belästigung unternommen werden, wenn man Schwefelwasserstoffwasser zum Riechen und Einathmen stets in Bereitschaft hält.

Ueber die *Osman-Osmiumsäure* und deren Kalisalz werde ich nur das kurz erwähnen, was darüber durch die Arbeit von Herrn Jacoby für unsere Zwecke zu verwerthen ist. Am interessantesten ist die bei dem Sesquichlorür des Osmium bereits erwähnte Umwandlung des Kalisalzes durch Salzsäure in das Sesquichlorürdoppelsalz. Was die Bildungsweise des osman-osmiumsauren Kali anlangt, so ist sie schon im vorhergehenden Artikel erörtert worden, aber die Umwandlung dieses Salzes bei Gegenwart von Chlorkalium mit Salzsäure lässt sich durch folgendes Schema anschaulich machen. Aus $NOs_2O_4,KO + 2.KCl + 8.HCl$ bilden sich $3.KCl,Os_2Cl_3 + NH_4Cl + 4.HO + 4Cl$. Es entwickelt sich in der That eine grosse Menge Chlor neben Osmiumhypersäure. Vereinfachen wir aber das Schema durch Ausschliessung der Reaction des Stickstoffs und der Gegenwart des Chlorkaliums, so haben wir die Formel $Os_2O_4 + 4.HCl = OsCl_3 + 4.HO + Cl$ als einfachen Ausdruck für die Umwandlung der Osman-Osmiumsäure in das Sesquichlorür des Osmiums. Den schädlichen Einfluss des freien Chlors auf das zu gewinnende Osmiumsalz zu paralysiren*), versuchte ich bei der Darstellung eine zureichende Menge

*) Dieser schädliche Einfluss besteht in der Umwandlung eines Theiles des Sesquichlorürs in Chlorid, und eines anderen in Osmiumhypersäure.

Chlorammonium in Anwendung zu bringen, und in der That, die Chlorentwickelung wurde dadurch beseitigt. Wirft man einen Blick auf die eben verzeichnete einfachere Reactionsformel, so drängt sich unwillkührlich die Frage auf, woher es kommen mag, dass sich hier nicht das Chlorid bildet, nach folgender Formel:
$Os_2O_4 + 4.HCl = Os_2Cl_4(2.OsCl_2) + 4.HO$, da hier 2 Aeq. Osmiumoxyd auf 4 Aeq. Salzsäure einwirken. Auf diese Frage könnte man mit grosser Wahrscheinlichkeit antworten: weil in der Osman-Osmiumsäure das durch Ammoniak aus der Hypersäure gebildete Oxyd nicht als solches, sondern als das Molekül Os_2O_4 enthalten ist und dieses kann sich gegen Säuren anders verhalten als das einfache Oxyd OsO_2. Diese Ansicht über die Constitution dieser merkwürdigen Säure als eine Verbindung von N, Os_2O_4, entfernt sich bedeutend von der ursprüglichen, von den Entdeckern aufgestellten, aber sie entspricht nicht weniger als diese den thätsächlichen Facten und, wie mir scheint, denselben noch mehr. Sie ist die unmittelbare Consequenz der constatirten Reactionsweise des Ammoniaks auf die Hypersäure und lässt keine Lücke in der Formel ihrer Bildungsreaction während die ältere Formel eine totale Reduction eines Theiles der Hypersäure postullirt, und dabei einen Ueberschuss an Sauerstoff enthält, dem sie keinen Platz anzuweisen vermag. Wenn diese die richtige Anschauungsweise wäre, so müsste sich aus dem sogenannten osmigsauren Kali, unreducirter Hypersäure und Ammoniak $KO, OsO_3 + OsO_4 + NH_3$ plattweg ohne Rest leicht das Kalisalz der Säure $KO, NOs, OsO_4 + 3.HO$ bilden können, was keineswegs der Fall ist, im Gegentheil, es bildet sich eine schwarzbraune Verbindung von nicht erforschter Zusammensetzung. Dass die Salze dieser Säure beim Erhitzen verpuffen, kann weder ein Beweis für die ältere noch wider unsere Ansicht sein, weil sehr viele Verbindungen des Osmiums diese Eigenschaft besitzen, namentlich das Oxydhydrat, das Oxydammoniak und das Oxysulfuret. Welche Vorstellung man sich auch über die Constitution dieser Säure machen möge, das Factum steht fest, dass sie sich aus einem Doppelatom Osmiumoxyd und einem Aequi-

valent Stickstoff bildet. Wie diese Componenten in dem Salze sich gruppiren mögen, dass fällt dem Bereiche der Phantasie anheim, und wenn ich mich eines solchen Phantasiebildes bedienen sollte, so würde ich die Formel $\widehat{Os_2, NO} + O_3$ wählen, um die Säure unter die Kategorie der Metallsäuren mit 3 Aeq. Sauerstoff zu bringen. Schon aus dem Gesagten wird man entnehmen, dass wir keineswegs die Absicht hatten, unsere Ansicht besonders geltend zu machen, um die ältere zu verdrängen, sondern wir wünschten nur die Ideen über die Constitution dieses Körpers zu erweitern.

Schliesslich möchte ich noch rathen, das osman-osmiumsaure Kali nicht aus concentrirter Hypersäurelösung darzustellen, weil sich dabei Nebenproducte bilden, welche das Präparat verunreinigen. Aus einer sehr verdünnten Säurelösung erhält man stets ein schönes reines citronengelbes krystallinisches Salz, das keiner ferneren Reinigung durch Umkrystallisiren bedarf. Man hat nichts weiter zu thun als ein Stück Aetzkali in der Säurelösung aufzulösen, Ammoniak im halben Volumen der Flüssigkeit hinzuzufügen und rasch abzudampfen. Bei einem gewissen Concentrationszustande fängt das Salz sich auszuscheiden an, dann stellt man es zum Krystallisiren hin. Aus der Mutterlauge kann man den ganzen Rest des gebildeten Salzes bis zum letzten Antheile erhalten.

IV. Ueber Osmiumbasen.

Auch die Oxyde des Osmiums verbinden sich, wie die der übrigen Platinmetalle, mit dem Ammoniak zu copulirten basischen Verbindungen, welche je nach ihrem Sauerstoffgehalte schwächere oder stärkere Basen sind. Eine von diesen schwachen Basen ist die Verbindung des Osmiumoxydes OsO_2 mit Ammoniak, welche bereits von Berzelius dargestellt, aber nicht als basischer Körper erkannt worden ist. Sie bildet sich, wenn man eine Lösung des Kalium-Osmiumchlorides oder des Ammoniumsalzes mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak behandelt. Anfangs scheidet sich das schon früher erwähnte, gelblich-

weisse Oxydhydrat von unbekannter Zusammensetzung, eine milchige Trübung in der Flüssigkeit bildend, aus, welches jedoch durch Aufnahme von Ammoniak sich rasch dunkler färbt und schliesslich schwarzbraun von Farbe wird.

Dieses *Osmiomonammiakoxyd*, $\widehat{NH_3Os}, O_2 + HO$, lässt sich am besten aus Osmiumhypersäurelösung durch Ammoniak darstellen; es ist identisch mit dem von Berzelius mit dem Namen *Osmiumsesquioxydulammoniak* belegten Körper, und die von ihm angegebene Darstellungsweise ist die bequemste und beste. Gleiche Volumina der Säurelösung und Ammoniak werden gemischt und in einer nicht ganz verschlossenen Flasche an einen warmen Ort, in die Nische eines geheizten Ofens gestellt. Nach ein Paar Tagen ist die Reaction beendigt und nun sammelt man den schwarzbraunen Niederschlag, wäscht ihn aus und trocknet ihn in gelinder Wärme. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist noch stark braun gefärbt, indem ein Antheil der Base in Ammoniak gelöst bleibt. Beim Abdampfen dieser Lösung im Wasserbade bis zur Trockne erhält man diesen Rest der Base unzersetzt. Die Formel der Bildungsweise ist bereits schon früher aufgezeichnet, nur hätte ich hier noch zu erwähnen, dass sich die Base aus dem normalen Oxydhydrat des Osmiums $OsO_2 + 2.HO$ bildet, indem ein Aequivalent des Hydratwassers durch ein Aequivalent Ammoniak ersetzt wird. Könnte man alle beide Aequivalente Wasser durch Ammoniak ersetzen, so würde man höchstwahrscheinlich eine stärkere in Wasser lösliche Base erhalten. Es knüpfen sich an die Bildungsweise und die Eigenschaften dieser Base so manche Betrachtungen an. Es zeigt sich nämlich dass bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Osmiumhypersäure sich keine Amidverbindungen bilden, denn im Falle ihrer Bildung ist kein Grund vorhanden für die Entwickelung von Stickstoff; es stellt sich zugleich heraus, dass die leicht zersetzbare Säure, ähnlich der Salpetersäure und anderer Oxydationsmittel, wie Chlor, Mangan und Chromsäure das Ammoniak durch vollständige Oxydation des Wasserstoffs gänzlich zersetzt, dass hingegen die Säure selbst, ähnlich der Salpetersäure, zu Oxyd aber nicht weiter desoxydirt werde. Man könnte mir hier den Einwurf

machen, dass die von mir aufgestellte Ansicht über die Zusammensetzung der Base eine falsche sei, denn auf Grundlage der Formel für die Zusammensetzung der Osman-Osmiumsäure von Fritzsche und Struve konnte man schliessen, dass die Base gar kein Ammoniak enthalte, sondern eine jener Säure analog zusammengesetzte Base aus Stickstoffosmium und Osmiumoxyd bestehend = $\widehat{OsN, OsO_2}$, sein könne. Dieser Vermuthung widersprechen alle Thatsachen und die Eigenschaften der Base, dann wäre kein Grund vorhanden, die Entwickelung einer so grossen und äquivalenten Menge Stickstoff wahrzunehmen und die Base würde höchstwahrscheinlich bei Behandlung mit Salzsäure sich zersetzen und dabei Chlor frei machen. Es stellt sich im Gegentheil bei dieser Basis die unabweisbare Annahme als nothwendig heraus, dass sie ein mit Ammoniak copulirtes Oxyd sei, in welchem keine dem Ammoniak eigenthümliche Eigenschaften sich offenbaren, sondern nur die des Oxydes selbst. Sie ist nämlich zweisäurig, eben so wie dieses von sehr schwacher basischer Natur, und verbindet sich mit Säuren stets zu basischen, schwierig zu neutralen Salzen, kurz sie hat alle Eigenschaften der basischen Oxyde mit grösserem Sauerstoffgehalte. Die Existenz dieser Base ist ein neues Factum zu den vielen anderen, welche zum Beweise dienen können, dass meine Ansicht über die Natur dieser complicirten Metallbasen keine so ungereimte ist, als von vielen Chemikern vermuthet wird, im Gegentheil es mehren sich die Data zu Gunsten meiner einfachen, ungekünstelten Betrachtungsweise. Es würde wohl den Anhängern der Ammoniumtheorie schwer werden diese Base ohne Zwang zu einem Ammoniumoxydhydrate zu machen. Ich möchte gern wissen, welche Vorstellung sich die Chemiker, auf Grundlage ihrer Formeln, von dem Verlaufe der Reaction des Ammoniaks auf die Metallsalze bei Bildung von Basen machen mögen, welche in einem Aeq. von 2 bis 6 Aeq. Ammoniak enthalten. Soll das Ammoniak bei dieser ganz einfachen Procedur nicht allein an Stelle seiner Wasserstoffäquivalente das Metall aufnehmen, sondern auch noch in seiner Selbstvernichtung

und unbegreiflichen Metamorphose seinen Wasserstoff durch seine eigenen Zersetzungsproducte ersetzen? Wir haben bei einem solchen Verfahren, indem wir aus den Ergebnissen der Analysen die Formeln, ohne Rücksicht auf den Bildungsgang, ohne Rücksicht darauf, ob überhaupt eine der Formel entsprechende Umsetzung möglich sei, nur berechnen und combiniren, wie sie ohne Bruch aufgehen, wir haben, sage ich, nichts anderes vor Augen, als den Anfang und das Ende einer Geschichte; von dem Wesentlichsten des Gegenstandes aber, von der Geschichte selbst, wissen wir nichts.

Die Base ist braunschwarz von Farbe, geschmacklos, löslich in Aetzkali. Beim Kochen dieser Lösung entweicht Ammoniak, es fällt Oxydhydrat heraus, aber dieses hält noch Antheile von Ammoniak fest gebunden. Im feuchten Zustande löst sie sich auch etwas in Ammoniak, zieht an der Luft nur wenig Kohlensäure an, und kann mit dieser kein neutrales Salz bilden. Beim Erhitzen verpufft sie heftig unter Funkensprühen. Sie löst sich nur langsam in Säuren, am leichtesten in Salzsäure; die Lösungen sind dunkelbraun gefärbt, und lassen beim Behandeln mit Kali und Ammoniak die Base unverändert wieder fallen. In diesem gefällten, mehr hydratischen Zustande ist sie in Säuren, besonders in Sauerstoffsäuren, löslicher als im getrockneten. Beim Abdampfen der Lösungen bis zur Trockne bleibt ein unkrystallisirtes basisches Salz zurück, welches nicht vollständig in Wasser löslich ist, sondern dabei in ein unlösliches noch basischeres und neutrales Salz zerfällt. Schon aus diesem Verhalten und aus der Menge des darin vorkommenden Ammoniaks ersieht man, dass diese Base weder eine Oxydul- noch Sesquioxydulbase sein kann, denn im letzteren Falle würde sie mehr als 1 Aeq. Ammoniak gegen 1 Aeq. Osmium enthalten, eine starke Base sein müssen und neutrale und kohlensaure Salze bilden können; auch spricht die Analyse unzweifelhaft für diese Ansicht. Die Analyse der Base im isolirten Zustande ist unausführbar, wegen ihres sehr heftigen Verpuffens beim Erhitzen. Es wurde daher eine in einem Platinschiffchen abgewogene Menge derselben mit Salzsäure durchtränkt,

getrocknet, und dann in einer Glasröhre durch getrocknetes Wasserstoffgas bei sehr vorsichtigem Erhitzen reducirt. Die Glasröhre communicirte einerseits mit einem Apparate, welcher getrocknetes Wasserstoffgas lieferte, andererseits mit Absorptionsvorlagen, welche mit Wasser gefüllt waren. Nur die Mengen des Metalls und des Ammoniaks wurden bestimmt, letztere durch die Bestimmung des Chlors im gebildeten Chlorammonium.

I. 0,500 Grm. Base, aus OsO_4 dargestellt, gaben 0,342 Os und 0,056 Ammoniak.

II. 0,500 Grm. Base, aus OsO_4 dargestellt, gaben 0,342 Os und 0,0578 Ammoniak.

III. 0,500 Grm. aus dem Doppelsalze durch Ammoniak dargestellt 0,352 Os und 0,057 Ammoniak.

IV. 0,500 Grm. aus dem Doppesalze durch Ammoniak dargestellt 0,352 Os und 0,059 Ammoniak.

Die Formel $\widehat{NH_3Os}, O_2 + HO$ erfordert in 100 Theilen:

		Nach Rechnung.		Nach den Versuchen.					
Os	99,7	Os	70,36	I.	Os	68,4	II.	Os	68,4
O_2	16,0	O_2	11,29		NH_3	11,2		NH_3	11,5
NH_3	17,0	NH_3	12,00	III.	Os	70,4	IV.	Os	70,4
HO	9,0	HO	6,35		NH_3	11,4		NH_3	11,8
	141,7		100,00						

Diese ersteren Verbindungen waren von älterer Darstellung, u. hatten etwas CO_2 angezogen; daher der geringere Geh. an Os.

Die *Chlorverbindung* von der wahrscheinlichen Formel $\widehat{NH_3Os}, Cl_2 + xHO$. Löst man die Base in Salzsäure, und dampft man im Wasserbade bis zur Trockne ein, bis beim Erhitzen kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrnehmbar ist, so erhält man eine braunschwarze spröde krystallinische Masse, welche sich nicht mehr völlig in Wasser löst, sondern in ein basisches Salz und eine neutrale Lösung zerfällt, die auf 1 Aeq. Os 2 Aeq. Chlor enthält. Das ganz trockne Salz gab stets weniger als 2 Aeq. Chlor gegen 1 Aeq. Os, meistens gegen 2 Metall 3 Aeq. Chlor, war also ein basisches Salz. Der aus diesem Salze erhaltene in Wasser unlösliche basische Rest enthielt auf 1 Aeq. Metall weniger als 1 Aeq. Chlor.

Die Darstellung und Analyse der Sauerstoffsalze bietet gar kein Interesse, denn auch hier bilden sich basische unlösliche Salze.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass sich krystallinische Salze der Osmiumsesquioxydulbase werden darstellen lassen, nur konnte Jacoby, der Schwierigkeit wegen, das Sesquichlorürdoppelsalz in grösserer Quantität zu gewinnen, darauf nicht eingehen. Man könnte mit grosser Wahrscheinlichkeit vorausbestimmen, welche Zusammensetzung sie haben werden. So wird die Chlorverbindung entweder nach dem Typus der Rhodium- und Iridiumbasen 5 Aeq. Ammoniak enthalten, oder, was wahrscheinlicher ist, nach dem des Ruthensesquioxydulhydrates 3 Aeq. Ammoniak auf 2 Aeq. Metall.

Schliesslich noch Einiges über die Chlorverbindung des *Osmiobiammiakoxyduls* (*Osmiobiammiak-Chlorür*

$$= 2.\widehat{NH_3Os}, Cl + 2.HO,$$

das *Osmiamid-Chlorammonium* Fremy's

$$= NH_2OsO_2, NH_4Cl).$$

Genth und Gibbs machten vor einigen Jahren zuerst darauf aufmerksam, dass dieser Körper als eine Chlorverbindung einer Osmiumbase betrachtet werden könne, und versprachen, den Gegenstand weiter zu verfolgen. Später gaben sie es auf, weil ihnen derselbe zu viel Schwierigkeiten machte, und in der That, die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindungen macht die Untersuchung sehr unsicher. Unterdess habe ich die Salze der Rutheniumoxydulbase des Ruthenbiammiaks dargestellt und analysirt, und dieser Umstand macht es sehr wahrscheinlich, dass die Ansicht der amerikanischen Chemiker die richtige ist, um so mehr, da das Ruthenium in seinen chemischen Beziehungen dem Osmium so nahe steht, und das Salz von Fremy in Beziehung der Farbe und mancher anderer Eigenschaften der Chlorverbindung meiner Ruthenbase ähnlich ist. Dazu kommt noch, dass auch Jacoby bei seinen Arbeiten mit diesem Körper zu ähnlicher Anschauung wie Genth und Gibbs gekommen ist. Wenn man diese Chlorverbindung mit Silberoxyd behandelt, so erhält man unter Bildung von Chlorsilber eine gelbe stark alkalische Flüssigkeit, deren alkalische Reaction nicht von freigewordenem Ammoniak abhängig ist, sondern

von der Osmiumbase, aber diese zersetzt sich durch den Einfluss des Silberoxydes, das im Ueberschuss angewendet werden muss, um das Chlor zu binden, indem sich Osmiumhypersäure, freies Ammoniak und ein schwarzer Niederschlag bildet. Besser gelingt es, wenn man äquivalente Mengen der Osmiumverbindung mit schwefelsaurem Silberoxyd in Wasser digerirt, und dann die Lösung der schwefelsauren Base mit Barytwasser behandelt, wobei man die Base in Lösung erhält. Die Hauptschwierigkeit der Untersuchung dieser Verbindungen liegt in dem Umstande, dass sie nur in Lösungen erhalten werden können, welche sich ohne alle Veranlassung leicht zersetzen, und daher nicht in fester Form erhalten werden können. Nur die Chlorverbindung, das Salz von Fremy, ist in fester Form aus einer concentrirten Salmiaklösung zu erhalten. In Wasser ist diese Verbindung leicht löslich, aber diese Lösung zersetzt sich rasch, wird braun und giebt beim Abdampfen nicht mehr das ursprüngliche Salz, sondern einen schwarzbraunen unlöslichen Körper, welcher sich wie das Osmiomonammoniakoxyd verhält, und neben diesem Chlorammonium. Diese Zersetzung erfolgt schneller beim starken Erhitzen der Lösung; sie kann als Beweis für die Annahme dienen, dass diese Base eine Oxydulbase ist, wenn man erwägt, dass das Osmium so wie das Ruthenium bekannter Weise viele Eigenschaften des Eisens besitzt, namentlich, was für diesen Fall besonders ins Auge zu fassen ist, die ungemein leichte Oxydirbarkeit der Oxydulverbindungen durch den Einfluss der Luft. Diese Eigenschaft besitzt das Osmium in noch höherem Grade als das Eisen, und die leichte Zersetzbarkeit der Verbindungen der Osmiumoxydulbase, in der die Eigenthümlichkeiten des reinen Oxyduls sich abspiegeln, ist abhängig von dieser Eigenschaft*). Es zersetzen sich daher die Salze dieser Osmiumbase auf die

*) Ausser dieser leichten Oxydirbarkeit des Oxyduls hat das Osmium noch folgende Aehnlichkeiten mit dem Eisen: die Eisensäure und die Osmiumsäure OsO_3 bilden gleichgefärbte blutrothe Kalisalze von ähnlichen Eigenschaften, die Cyandoppelsalze sind in Form und Zusammensetzung gleich und in den Reactionen fast identisch.

Weise, dass durch Absorption von Sauerstoff das Oxydul in Oxyd und in die Base des Oxyds mit einem Aeq. Ammoniak umgewandelt wird, während das andere Aeq. Ammoniak der Oxydulbase sich mit der Säure zu einem Ammoniaksalze vereinigt. Auch die Ruthenbase zeigt, jedoch in minderem Grade, ähnliche Eigenschaften; im trocknen Zustande zersetzt sie sich nicht, wohl aber in Lösungen. Die Gegenwart freien Ammoniaks schützt vor rascher Zersetzung.

So wahrscheinlich auch die Annahme der chemischen Constitution des Fremy'schen Salzes nach der Formel von Gibbs, Jacoby und mir ist, so darf man sich dennoch nicht verhehlen, dass nach der Ansicht von Fremy, welcher sie für eine Amidverbindung hält, die Bildungsweise dieses Salzes sich viel klarer und einfacher einsehen lässt, als nach unserer Formel, und das ist die schwache Seite derselben. Wie einfach ist nicht die Reaction nach Fremy's Schema, aus $KO, OsO_3 + 2.NH_4Cl$ wird NH_2OsO_2, $NH_4Cl + 2.HO + KCl$. Zwar lässt sich auch für unsere Formel ein solches Schema entwickeln, aber dieses wird sehr complicirt und verwickelt, und muss sich zu dem noch auf den gewöhnlichen Modus der Darstellungsweise stützen, der darin besteht, dass man zu einer Lösung von Osmiumhypersäure einen Ueberschuss von Kali und einige Tropfen Alkohol hinzufügt und dann abwartet, bis die Mischung in eine Lösung von osmiumsaurem Kali umgewandelt und dunkel kirschroth geworden ist; dann löst man gepulverten Salmiak darin auf. Die Bildungsweise des Salzes lässt sich leichter durch Worte als durch das verwickelte Schema anschaulich machen. Man muss drei Phasen der Reaction annehmen, erstlich die Einwirkung von 3 Aeq. osmiumsauren Kali auf 3 Aeq. Salmiak, wobei sich 3 Aeq. Chlorkalium und 3 Aeq. osmiumsaures Ammoniumoxyd bilden

$$= 3(KO, OsO_3) + 3.NH_4Cl = 3.KCl + 3(NH_4O, OsO_3),$$

zweitens Selbstzersetzung dieses Salzes in Osmiumoxydul, 9 Aeq. Wasser, 2 Aeq. Stickstoff und 1 Aeq. freies Ammoniak, $3(NH_4O, OsO_3) = 3.OsO + 9.HO + 2N + NH_3$ (die Einwirkung des Ammoniaks auf Osmiumsäure wie auf die Hypersäure, wie 2 Aeq. auf 3 Aeq. Säure angenommen),

und drittens 3 Aeq. des Oxyduls vereinigen sich direct mit 3 Aeq. Chlorammonium unter Ausscheidung von 3 Aeq. Wasser und nehmen 3 Aeq. disponibles freies Ammoniak auf (1 Aeq. ist schon vorhanden, das Uebrige entwickelt das überschüssige Kali aus dem Salmiak); aus

$$3.OsO + 3.NH_4Cl + 3.NH_3 \text{ wird } 3(2.\widehat{NH_3Os}, Cl) + 3.HO.$$

So ungünstig auch diese Deutung der Reaction für unsere Formel erscheinen mag, so günstig für dieselbe ist das Verhalten der Base selbst und der Umstand, dass viele Gründe wider die Annahme von Amidverbindungen der Oxydationsstufen des Osmiums sprechen. Die Analogie des Verhaltens der Osmiumhypersäure mit der Salpetersäure in Beziehung ihrer oxydirenden Wirkung, die der Osmiumsäure mit der salpetrigen Säure (beide zerfallen im isolirten Zustande bei Gegenwart von Wasser in Oxyd und die höchste Oxydationsstufe), spricht dafür, dass eine Säure, welche wie die Salpetersäure und die salpetrige Säure die Amidverbindungen zerstört, diese nicht bilden könne.

Aus dem hier Mitgetheilten geht als unmittelbare Consequenz hervor, dass das Product der Einwirkung des Ammoniaks auf osmiumsaures Kali KO, OsO_3, der von Fremy mit dem Namen Osmiamid NH_2, OsO_2 belegte braune Körper, nichts anderes als unsere mit Ammoniak copulirte Osmiumoxydbase sein muss.

Mit dieser Abhandlung beendige ich meine Mittheilungen über die vieljährigen Arbeiten mit den Platinmetallen. Was ich noch sonst über diesen Gegenstand in nicht publicirten Manuscripten zusammengebracht habe, soll in einer von mir zur Herausgabe bestimmten grösseren Monographie der Platinmetalle mitgetheilt werden.

IX.
Analysen schwedischer und norwegischer Mineralien.

Nachstehende Mineralien, welche grösstentheils aus der Sammlung des schwedischen Reichsmuseums entlehnt waren, hat J. A. Michaelson (Oefvers. af K. Vet. Akad. Förhandl. 1862. p. 505) analysirt.

1) Radiolith von Brevig.

Vom Verf. selbst von der Fundstätte mitgebracht. Es findet sich das Mineral ziemlich allgemein im Zirkonsyenit. Farbe fleischroth. Bruch strahlig und schwach glänzend. Härte = 5. Spec. Gew. = 2,22. Schmilzt ruhig in der Zange zu weissem etwas opalisirendem Glas. Löst sich farblos und leicht in Phosphorsalz und Borax. Giebt im Kolben Wasser. Wird durch Säuren zersetzt.

Zusammensetzung:

		Berechnet.
$\dddot{Si}$	47,73	47,91
$\dddot{\bar{Al}}$	26,04	26,63
$\dddot{\bar{Fe}}$	0,53	
$\dot{Ca}$	2,22	
$\dot{Na}$	13,37	16,08
$\dot{K}$	0,40	
$\dot{H}$	10,24	9,38
	100,55	

entsprechend der Formel des Natroliths $\dot{Na}\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}_2 + 2\dot{H}$.

2) Neue Augitart von Långbanshytta.

Farbe rein rothbraun. Härte = 5,6. Spec. Gew. = 3,39. Schmilzt in der Zange nicht ganz leicht zu einem schwarzen Glas. Löst sich im Reductionsfeuer als feines Pulver im Phosphorsalz zu gelbbrauner, kalt farbloser Perle mit Hinterlassung eines Kieselskeletts, in Borax leicht vollständig mit denselben Farbenerscheinungen; im Oxydationsfeuer ist die Perle amethystfarbig, bei starkem Zusatz

schwarz. Schmilzt mit Soda zu einer grünen Masse. Entwickelt mit Salzsäure Chlor, Kieselsäure scheidet sich in Flocken ab, doch wird das Mineral nur schwach selbst von concentrirter und warmer Salzsäure angegriffen. Im Kolben unverändert.

Zusammensetzung:

			Sauerstoff.
$\ddot{S}i$	52,31		27,17
$\dot{C}a$	19,09	5,45	
$\dot{M}g$	10,86	4,34	
$\dot{M}n$	10,46	2,14	13,48
$\dot{F}e$	1,63	0,36	
$\dddot{F}e$	3,97	1,19	
Glühverlust	0,60		

Diess bisher meist mit Granat verwechselte Mineral gehört zufolge seiner Formel $\dot{R}\ddot{S}i$ zu der Augitgruppe und steht am nächsten dem Jeffersonit. Der Verf. schlägt für denselben den Namen *Schefferit* vor. Es findet sich in Långbanshyttas Eisengruben reichlich mit Rhodonit zusammen.

Die Analyse desselben bewerkstelligte der Verf. durch Aufschliessen mit kohlensaurem Kali-Natron, Abscheiden des Eisens und Mangans durch Schwefelammon und Trennung beider von einander durch essigsaures Natron. Das Eisenoxydul wurde titrirt, nachdem das Mineral mit Borax geschmolzen und in Salzsäure (in Kohlensäureatmosphäre) gelöst war.

3) Eisenoxydul von Ytterby.

Ein schwarzes körniges Mineral, welches Apatit ritzt, 5,31 spec. Gew. hat und tantalsäurehaltig zu sein schien, wies sich als ein Magneteisenstein mit Titansäuregehalt aus und zwar in 100 Th.:

$\ddot{T}i$	2,03
$\dddot{F}e$	68,54
$\dot{F}e$	30,18

Die Trennung der Titansäure von dem Eisenoxyd in dem mit saurem Kalisulfat aufgeschlossenen Mineral geschah durch Ausfällung mit Ammoniak, Digestion mit Schwefelammon und Behandlung mit schwefliger Säure.

4) Hedyphan von Långbanshytta.

Farbe grauweiss mit Stich ins Gelbe. Durchscheinend. Bruch uneben, stark glänzend ins Fette. Schmilzt in der Zange leicht zu weissem Email, auf Kohle mit Arsengeruch. Härte = 4. Spec. Gew. = 5,46.

Zusammesetzung:

Chlor	3,06	2,93	oder	Chlorblei	11,70
Phosphorsäure	3,19	0,86		Phosphorsäure	2,10
Arsensäure	28,51			Arsensäure	28,51
Bleioxyd	57,45			Bleioxyd	48,13
Kalk	10,50			Kalk	10,50

entsprechend der Formel $PbCl + 3\left[\begin{matrix}\dot{P}b_3\\ \dot{C}a\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\ddot{\ddot{A}}s\\ \ddot{\ddot{P}}\end{matrix}\right.\right]$.

5) Bragit von Hella bei Arendal.

Unter diesem Namen beschrieben Forbes und Dahl (s. dies. Journ. LXVI, 445) ein Mineral vom Ansehen des Tyrits. Farbe graubraun. Bruch uneben, kleinsplittrig, metallglänzend. Härte = 4,5. Spec. Gew. 5,40. In Phosphorsalz und Borax zu klarer, warm grüngelber, kalt farbloser Perle löslich.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoffgehalt.	
Unterniobsäure	48,10	9,54	9,92
Zirkonerde ($\dddot{Z}r$)	1,45	0,38	
Yttererde	32,71	6,08	8,72
Oxyde des Cers	7,43	1,08	
Uranoxydul	4,95	0,58	
Eisenoxydul	1,37	0,30	
Manganoxydul	0,11	0,02	
Kalkerde	1,82	0,51	
Magnesia	0,39	0,15	
Bleioxyd	0,09		
Wasser	1,03		
	99,45		

entsprechend nahezu der Formel des Tyrits $\dot{R}_3\dddot{\bar{N}}b$.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Minerals wurde so bewerkstelligt: Aufschliessen mit saurem schwefelsauren Kali, Filtriren von der Niobsäure, Abscheiden des Bleis durch Schwefelwasserstoff, Fällung des Mangans durch Chlorwasser und der eigentlichen Erden durch Ammoniak und der alkalischen Erden im Filtrat auf gewöhnliche Art. Die eigentlichen Erden digerirte man mit Oxalsäure. Das durch Oxalsäure Gelöste wurde zur Trockne gedampft, geglüht, in kochender Schwefelsäure gelöst und die Lösung mittelst kohlensauren Ammoniaks vom Eisenoxyd befreit. Darnach neutralisirte man das Filtrat mit Salzsäure, fällte durch Ammoniak die Zirkonerde und gewann von dieser Erde noch etwas aus dem geglühten Rückstand des Filtrats beim Lösen desselben in Schwefelsäure und aus dieser schwefelsauren Lösung bei vorsichtigem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, worauf schliesslich das Uranoxyd durch Eindampfen und Glühen erhalten wurde. — Der Wassergehalt ergab sich durch Glühen bis zu constantem Gewicht.

Das spec. Gew. der schwach geglühten Niobsäure (soll wohl heissen Unterniobsäure) war = 4,841, nach viertelstündigem Weissglühen 5,505. Sie gab mit Kohle in Chlor geglüht das bekannte weisse und gelbe Chlorid.

Der Bragit scheint demnach mit Tyrit und Fergusonit identisch zu sein.

6) Ein orthitähnliches Mineral von Aarö bei Brevig.

Dieses zugleich mit Melinophan vorkommende Mineral ist schwarzbraun, in dünnen Splittern durchsichtig bis durchscheinend, auf den Bruch glasglänzend. Spec. Gew. = 3,44. Härte zwischen Flusspath und Apatit. Unkrystallisirt.

Zusammensetzung:		Nobel fand:
Kieselsäure	29,21	28,80
Ceroxydul	9,79	11,47
Lanthan- u. Didymoxyd	15,60	14,12
Yttererde	1,63	1,49
Beryllerde	4,27	17,51 (Beryllerde, Thonerde, Zirkonerde, Eisenoxyd zusammen)
Thonerde	2,81	
Zirkonerde	5,44	
Eisenoxyd	6,42	
Kalkerde	14,93	16,06
Magnesia	0,45	Spur
Natron	2,45	0,83 durch HS Fällbares,
Wasser	5,50	

Das bei 100° getrocknete Mineral wurde durch Salzsäure zerlegt, das Filtrat von der Kieselsäure mit Chlor behandelt, die eigentlichen Erden nebst Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt und nach erneuter Lösung in Salzsäure mit warmer Oxalsäure abgeschieden. Die in Oxalsäure unlöslichen Oxyde des Cers und Yttriums wurden durch neutrales Kalisulfat von einander geschieden. Das in Oxalsäure gelöste Eisenoxyd konnte von der neben ihr vorhandenen Beryllerde nur schwer getrennt werden, denn mit dem durch kohlensauren Baryt abgeschiedenen Eisenoxyd fiel ein Theil Beryllerde nieder und musste durch Kochen mit Salmiak ausgezogen werden. Sie wurden beide zunächst, um sie von Thonerde etc. zu scheiden, in weinsaurer ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammon gefällt, mit Schwefel gemischt im Wasserstoffstrom geglüht und nach der Lösung in Königswasser mit kohlensaurem Baryt behandelt, wie eben angeführt. Die weinsaure schwefelamonhaltige Lösung rauchte man ab, glühte den Rückstand, schmolz ihn mit saurem schwefelsauren Kali, löste in Wasser und kochte mit Ammoniak und Chlorammonium, so lange bis kein Geruch nach Ammoniak mehr bemerklich war. Der ungelöste Rückstand war Thonerde, eine Spur Eisenoxyd und Zirkonerde. Das Filtrat enthielt noch Beryllerde, welche durch Ammoniak gefällt wurde. Thonerde trennt man von Zirkonerde durch Auskochen des Ammoniakniederschlags mit Kali und das anwesende Eisenoxyd war vorher in einer Sonderprobe titrirt.

Die in dem ammoniakalischen Filtrat von den eigentlichen Erden getrennten Basen: Kalk, Magnesia und Natron, wurden auf gewöhnliche Art (Magnesia vom Alkali durch Oxalsäure) getrennt.

In den Oxyden des Cers, die zusammen gewogen waren, bestimmte man durch Kochen mit Salzsäure das entwickelte Chlor vermittelst der Jodtitrirung und berechnete daraus das Ceroxydul.

Das Eisen ist im Mineral zu einem Theil auch als Oxydul vorhanden, aber Mangel an Material liess eine Bestimmung desselben nicht zu.

Das Verf. hält schliesslich das Mineral für verwandt mit dem Erdmannit Blomstrand's.

X.

Der Meteorit von Tula.

Den Verdacht, dass die in dem Tulameteorit enthaltenen Silicate Schlackenbruchstücke sein möchten, die bei Behandlung desselben im Essenfeuer hineingeknetet wären, hat bei näherer Untersuchung J. Auerbach nicht bestätigt gefunden (Pogg. Ann. CXVIII, 363). Es fand sich vielmehr bei Durchschneidung eines Stücks des Eisens im Innern eine eckige feinkörnige dunkelgraue homogene Masse, mit zahlreichen Metallflittern durchsetzt, welche von dem umgebenden Eisen zusammengekittet war.

Einen solchen Brocken hat der Verf. analysirt, indem er ihn pulverisirte, das Metallische mit dem Magnet auszog und jeden Theil für sich untersuchte.

Der magnetische Theil betrug 27,13 p.C. des Ganzen und war zum Theil in Salzsäure löslich. Der unmagnetische Theil (72,87 p.C.) zerfiel ebenfalls in einen in Salzsäure löslichen und unlöslichen Theil.

Der magnetische Theil bestand in 100 Th. aus:

	in Salsäure löslich		und		
Eisen	54,76			13,18	Kieselsäure.
Thonerde	9,05			4,12	Chromeisenerz.
Nickel u. Kobalt	18,18			1,41	Eisenoxyd u. Thonerde.
Magnesia	0,46			0,25	Kalkerde.
	82,45			0,25	Magnesia.
				19,21	

Der unmagnetische Theil enthielt 87,72 p.C. durch Säure zersetzbaren Antheil und dieser bestand in 100 Th. aus:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
$\dddot{Si}$	58,97	30,62	3
$\dddot{\overline{Al}}$	20,96	9,80	1
$\dot{Fe}$	9,56		
$\dot{Ca}$	0,92		
$\dot{Mg}$	2,02		
$\dot{Ni}$	1,83	4,90	$\frac{1}{2}$
$\dot{Na}$	4,08		
$\dot{K}$	1,66		

Der durch Säuren zersetzbare Antheil des unmagn schen Theils bestand in 100 Th. aus:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
$\dddot{Si}$	35,49	18,43	1
$\dot{Fe}$	35,35		
$\dddot{\overline{Al}}$	8,52		
$\dot{Ca}$	0,80	20,56	1
$\dot{Mg}$	19,00		
$\dot{Na}$	0,84		

Das Tulaeisen enthielt nach früheren Analysen Verf.:

Schreibersit	0,90
Zinn	0,07
Nickel	2,63
Eisen	96,40

Daraus lässt sich etwa folgende Zusammensetzung ganzen Meteoriten von Tula annehmen:

Nickeleisen	16,70
Chromeisen	0,11
Olivin	72,89
Labrador u. Augit	10,21
Schwefeleisen	Spur

XI.

Der Meteorit von Alessandria.

Ueber die Erscheinungen beim Fall dieses Meteoriten und dessen Eigenschaften giebt A. Schrauf (Pogg. Ann. CXVIII, 362) folgende Notizen:

Am 3. Febr. 1860 gegen Mittag hörte Dr. Oliva in St. Giuliano vecchia unweit Alessandria (Piemont) eine Explosion in der Luft, gefolgt von einem knisternden Geräusch, und wenige Minuten darauf sah Jos. Milanesi zwei Steine aus der Luft fallen, die auf dem Felde etwa 30 Centimeter tief in die vom Froste noch harte Erde drangen. Ausserdem fanden sich noch 5 Stücke etwa 2 Kilometer entfernt davon an den *Cascinali piccinini nei Gerbidi*, von denen eines durch ein Fenster eines Hauses in der *Cascina grassa* auf das Bett fiel. Das Gewicht jedes der Stücke war zwischen 300 und 1000 Grm.

Das von Milanesi gefundene Stück beschreibt Prof. Missaghi als äusserlich schwarz, glatt, wie mit einer Art Firniss überzogen und von unregelmässiger Form mit rundlichen Erhöhungen. An einer Stelle war es nicht mit einer Rinde überzogen, sondern von rauhem Bruch, als wäre es da von einem anderen Stück abgeschlagen.

Der Stein ritzt das Glas, lenkt die Magnetnadel ab, ist innerlich von geringer Consistenz und besteht aus metallischen Massen und unregelmässigen zerreiblichen Körnern, unter denen schwarze und weisse krystallinische (Augit und Epidot?) und aschfarbige und hellgelblichgrüne (Olivin?) zu erkennen sind.

Das spec. Gew. der Rinde ist = 4,861, das des Ganzen 3,815.

Die Zusammensetzung in 100 Th. ergab sich:

Eisen	19,370 (mit dem Magnet ausgezogen).
Kieselsäure	37,403
Eisenoxyd	12,831
Magnesia	11,176
Thonerde	8,650
Schwefel	3,831
Kalkerde	3,144
Nickel	1,077
Chrom	0,845
Mangan u. Kobalt	Spur

XII.

Analyse des Meteoreisens von der Hacienda St. Rosa in Mexico.

Bei dieser Besitzung im Staate Coahuila findet sich nach Posselt Meteoreisen in grossen Blöcken und weithin durch das Gesteingeröll zerstreut. Davon hat H. Wichelhaus eine Analyse gemacht (Pogg. Ann. CXVIII, 631).

Die Masse ist dicht und homogen, von hakigem Bruch und mit einer schwer ablöslichen braunen Oxydschicht überkleidet. Die Widmannstätt'schen Figuren lassen sich nicht auf der polirten Anschliffläche erzeugen.

Die Analyse geschah durch Zerlegung mittelst Chlor, indem das Eisenstück als positiver Pol für zu elektrolysirende Chlorwasserstoffsäure diente und der Rückstand wiederholt mit Salzsäure digerirt wurde. Das Eisen nebst Phosphorsäure wurde mittelst kohlensauren Baryts abgeschieden.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand betrug 1,262 p.C. des Ganzen und bestand aus glänzenden Nadeln von Schreibersit.

Die Zusammensetzung war in 100 Th.:

	in der Lösung:	im Rückstand:	in Summa:
Fe	95,54	0,532	96,072
Ni	2,902	0,361	3,263
Co	0,532	0,018	0,55
P	0,868	0,178	1,046

nahezu übereinstimmend mit der von Smith mitgetheilten Analyse eines Meteoreisens von derselben Fundstätte (s. dies. Journ. LXVI, 425).

XIII.

Ueber die Chlorderivate des Toluens (zweifach und dreifach gechlortes Toluen)

hat A. Naquet eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht, deren Resultate wir im Nachfolgenden kurz mittheilen:

Der Verf. (Compt. rend. t. LV, p. 407) hatte die Absicht, eine Untersuchung der gechlorten Derivate der vier Kohlenwasserstoffe zu unternehmen, welche man unrichtigerweise als Homologe des Benzins betrachtet, und begann mit dem Studium der Zersetzungsproducte des Toluens durch Chlor. Er wandte sich den höheren Chlorsubstituten zu, da das Monochlortoluen von Deville und Cannizzaro, das Bichlortoluen von Beilstein bereits untersucht ist.

Diese höheren Producte sind aber ausserordentlich schwierig zu reinigen, weil ihr Siedepunkt so hoch liegt, dass sie unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren. Der Verf. hat daher in der Leere destillirt und erhielt nach zahlreichen fractionirten Destillationen eine kleine Menge eines Körpers, der bei der Analyse die Zahlen gab:

C	42,39
H	2,89
Cl	53,93

Diese entsprechen der Formel $C_7H_5Cl_3$, welche erfordert:

C	42,96
H	2,56
Cl	54,47

Der kleine Verlust an C und Cl (zusammen 0,89 p.C.) rührt wohl von einem geringen Wassergehalt des Trichlortoluens her, welches eine solche Verwandtschaft zum Wasser

hat, dass es dasselbe aus der Luft anzieht und selbst nach längerem Aufbewahren über Chlorcalcium Spuren davon zurückhält, wie man sich durch das Blauwerden von entwässertem Kupfervitriol überzeugen kann.

Das *Trichlortoluen*, $\mathrm{C_7H_5Cl_3}$, ist eine klare, stechend aromatisch riechende Flüssigkeit, reizt die Haut stark, siedet gegen 240° unter gewöhnlichem Druck; in der Leere unter 0,01 Mm. Druck geht es zwischen 135 und 143° über. Sein spec. Gew. ist 1,44.

Die weiteren Untersuchungen über die Chlorderivate waren namentlich darauf gerichtet zu ermitteln, ob das Trichlortoluen nicht identisch mit der von Schischkoff und Rosing durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Benzoylchlorür erhaltenen Substanz ist, die gleiche Formel besitzt.

Der Verf. untersuchte zunächst die *Einwirkung alkoholischer Kalilösung* auf *Bi- und Trichlortoluen* (Compt. rend. t. LVI, p. 129).

Nach Cannizzaro geht das Monochlortoluen durch alkoholische Kalilösung in Aethyl-Benzäthyläther, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_7}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$, über.

Wicke erhielt bei Behandlung des Chlorbenzols mit Aethernatron eine Verbindung von Aethyloxyd und Benzoëaldehyd, $\mathrm{C_7H_6O, C_4H_{10}O}$, analog dem Acetal, und nach früheren Mittheilungen des Verf. entsteht bei Anwendung von alkoholischer Kalilösung statt des Aethernatrons Benzoëaldehyd. Später zeigte dann Beilstein, dass das Bichlortoluen identisch mit Chlorobenzol ist, erhielt aber dennoch beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung keine Spur Benzoylhydrür.

Der Verf. hat diese Versuche wieder aufgenommen und erhitzte Bichlortoluen mit alkoholischer Kalilösung in zugeschmolzener Röhre, während mehrerer Tage auf 150°. Es war kein Gas gebildet worden, die Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Entfernung des Alkohols verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Es bildete sich eine ölige Schicht, die durch einen Scheidetrichter getrennt und fractionirt destillirt wurde, weil sie etwas Benzäthyl-

äther enthielt, der vom Monochlortoluen herrührt, das durch Destillation nicht vom Bichlortoluen zu trennen ist.

Die zwischen 215 und 225° übergegangene Flüssigkeit gab C = 62,76, H = 6,25 p.C. entsprechend nahezu der Formel $\text{€}_9H_{11}ClΘ$.

Nach abermaliger Destillation gab der zwischen 218 und 222° übergegangene Theil C = 62,53, H = 6,06, welche Zahlen besonders für Kohlenstoff besser der obigen Formel entsprechen.

Bei einer dritten Destillation ging zwischen 215 und 220° fast alles über und die Analyse führte genau auf die Formel $\text{€}_9H_{11}ClΘ$.

C	63,38	€_9	63,34
H	5,86	H_{11}	6,04
Cl	20,77	Cl	20,82

Die Entstehung dieses Körpers kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$\underset{\text{Bichlortoluen.}}{\text{€}_7H_6Cl_2} + \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}\text{€}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}Θ} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}Θ = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ + \text{€}_9H_{11}ClΘ.$$

Die Verbindung ist eine klare angenehm riechende Flüssigkeit, siedet ohne Zersetzung zwischen 215 und 220° mit einem festen Punkte bei ungefähr 218° und hat 1,121 spec. Gew. bei 14°.

Nach der Formel scheint die Verbindung analog dem Chloroäthylen des gewöhnlichen Aldehyds zu sein, das Würtz und Frapoli durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemenge von Aldehyd und absolutem Alkohol erhielten.

Als Trichlortoluen während mehrerer Tage ebenso mit alkoholischer Kalilösung auf 100° erhitzt, die Flüssigkeit wie oben im Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen wurde, schied sich eine geringe Schicht der soeben beschriebenen Verbindung ab. Sie rührt von etwas Bichlortoluen her, das durch Destillation nicht von Trichlortoluen zu trennen ist. Die abfiltrirte wässrige Flüssigkeit gab mit Salzsäure einen weissen in Aether löslichen Niederschlag. Dieser hat saure Eigenschaften, Geruch wie Benzoësäure und giebt ein Kalksalz, das unter

dem Mikroskop identisch mit benzoësaurem Kalk erscheint (Diese Krystalle unterscheiden sich übrigens wie Lautemann gefunden hat sehr von dem salylsauren Kalk wie ihn Kolbe und Lautemann darstellten.) In Alkohol gelöst und mit Chlorwasserstoff behandelt gab diese Säure eine flüssige Ausscheidung mit Wasser, die bei 210—212° destillirte und bei der Analyse die Zahlen lieferte:

			Berechnet.
C	71,58	71,74	72,00
H	6,74	7,11	6,66

also der Formel des Benzoësäureäthers $C_9H_{10}O_2$ entsprechend.

Die Umwandlung des Trichlortoluens in benzoësaures Kali wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$C_7H_5Cl_3 + 4\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\K\end{matrix}\right\}O + 3\left\{\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Diese Reaction ist analog der, nach welcher das Chloroform in ameisensaures Kali übergeht, und machte die Identität des Trichlortoluens mit dem von Schischkoff und Rosing aus Fünffach-Chlorphosphor und Benzoylchlorür erhaltenen Producte sehr wahrscheinlich, wovon aber weitere Versuche des Verf. (Compt. rend. t. LVI, p. 484) das Gegentheil zeigten. Als nämlich Trichlortoluen während mehrer Tage mit Wasser auf 200° erhitzt wurde, war keine Benzoësäure entstanden; während Schischkoff und Rosing aus ihrem Chlorür schon durch Erhitzen mit Wasser auf 150° diese Säure erhielten.

XIV.

Ueber das Chlorobenzol.

Von

Aug. Cahours.

(Compt. rend. t. LVI, p. 222.)

Bei meinen Versuchen über die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf organische Substanzen zeigte sich, dass dabei alle Aldehyde der Benzoësäuregruppe ihren Sauerstoff gegen eine äquivalente Menge Chlor austauschen und Phosphoroxychlorür sich bildet:

$$PCl_5 + C_{2m}H_{2n}O_2 = PCl_3O_2 + C_{2m}H_{2n}Cl_2.$$

Das Bittermandelöl speciell giebt dabei den von mir Chlorobenzol genannten Körper:

$$PCl_5 + C_{14}H_6O_2 = PCl_3O_2 + \underset{\text{Chlorobenzol.}}{C_{14}H_6Cl_2}.$$

Später fand ich, dass dieses Chlorobenzol identisch mit den Bichlortoluen ist, und dass letzteres durch Destillation mit rothem Quecksilberoxyd Bittermandelöl liefert, man also im Toluen ein Mittel hat, leicht den Benzoësäure-Alkohol und das Aldehyd erhalten zu können (vergl. III. Bd. meines Traité de Chimie). Beilstein bestätigte einige Monate später diese auffallende Identität.

Ferner fand ich, dass unter dem gleichzeitigen Einfluss der Wärme und des Sonnenlichtes durch Chlor eine Reihe höherer Chlorsubstitute aus dem Chlorobenzol erhalten werden können, nämlich:

$$C_{14}H_5Cl_3$$
$$C_{14}H_4Cl_4$$
$$C_{14}H_2Cl_6.$$

Diese Verbindungen sind identisch mit den von H. Deville bei Einwirkung von Chlor auf Toluen erhaltenen Verbindungen.

Das letzte Glied dieser Reihe, $C_{14}H_2Cl_6$, krystallisirt sehr schön und zeigt alle Eigenschaften des von Deville beschriebenen sechsfach gechlorten Toluens. Diese verlän-

gerte Einwirkung des Chlors auf Chlorobenzol, verglichen mit dem Verhalten desselben gegen Bichlortoluen bestätigt demnach ebenfalls die Identität beider Substanzen. Dagegen hat Naquet ziemlich starke Verschiedenheiten zwischen beiden gefunden, und auf solche scheint auch nachfolgender Versuch hinzudeuten.

Ich habe schon lange beobachtet, dass Chlorobenzol beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen mit alkoholischer Kalilösung eine grosse Menge Bittermandelöl giebt, das normal zwischen 180 und 182° siedet und an der Luft eine schöne Krystallisation von Benzoësäure liefert. Als ich nun Naquet's Mittheilung las, glaubte ich, es haben vielleicht Irrthümer bei meinen früheren Versuchen stattgefunden und wiederholte sie desshalb, kam aber zu den früheren Resultaten. Ich erhielt als Hauptproduct der Einwirkung obenerwähnter Substanzen auf einander bei 100° Bittermandelöl, welches zwischen 180 und 184° fast ganz überdestillirte, dann stieg das Thermometer rasch und die letzte Portion destillirte bei 210—220°. Dieses letzte Product, welches höchstens $\frac{1}{10}$ des rohen öligen Products ausmacht, enthält Chlor und ist desshalb aller Wahrscheinlichkeit nach die von Naquet beschriebene Substanz.

Die zuerst destillirte Portion gab bei neuer Rectification genau zwischen 180 und 182° siedendes Bittermandelöl, das an der Luft in Benzoësäure überging, bei 200° mit Kalihydrat rasch benzoësaures Kali, mit Ammoniak Hydrobenzamid lieferte und auch bei der Analyse die Zusammensetzung des Bittermandelöls ergab. Dieselben Resultate erhielt ich, so oft ich Kali auf Chlorobenzol einwirken liess, das dabei fast ausschliesslich entstehende Product ist Benzoylhydrür, ein Resultat, das ganz verschieden ist von dem von Naquet erhaltenen bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Bichlortoluen. Es fragt sich nun, ob diese Verschiedenheiten von den Mengen der reagirenden Substanzen herrühren, oder ob das Chlorobenzol etwa einiges von seiner ursprünglichen Constitution beibehalten hat, in Folge dessen es so leicht in Benzoylhydrür übergeht, wenn es mit nascirendem Sauerstoff zusammengebracht wird.

Als ich Chlorobenzol unter Wasser in einer offenen Flasche sich selbst überliess, bildete sich eine schöne Krystallisation von Benzoësäure, ich glaubte desshalb, es finde anfangs eine Zersetzung des Wassers und Bildung von Bittermandelöl statt und dieses gehe dann durch directe Oxydation in Benzoësäure über. Um darüber klar zu werden erhitzte ich Chlorobenzol mit Wasser in verschlossener Röhre während 24—36 Stunden auf 125—135°. Das entstandene Oel, leichter als Wasser und stark nach Bittermandelöl riechend erwies sich nach Reinigung mit Kalilösung und Trocknen über Chlorcalcium durch die verschiedensten Reactionen als Bittermandelöl. Es hat desshalb bei seiner Entstehung folgender Vorgang stattgefunden:

$$\underset{\text{Chlorobenzol.}}{C_{14}H_6Cl_2} + 2.HO = 2.HCl + \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_{14}H_6O_2}.$$

Eine wässrige Lösung von Kali giebt dieselben Resultate, statt der Salzsäure entsteht natürlich Chlorkalium. Auch eine Lösung von Ammoniak in Alkohol von 0,80 giebt mit Chlorobenzol in verschlossener Röhre Salmiak und im Alkohol gelöstes Bittermandelöl.

Das Chlorobenzol giebt also mit Chlor eine Reihe von Substitutionsproducten, die identisch mit den von Deville aus Chlor und Toluen erhaltenen sind, und unter dem Einfluss vieler sauerstoffhaltiger Körper durch einfache Doppelzersetzung Bittermandelöl, aus dem es entstanden ist. Diese Resultate mit denen von Naquet zusammengehalten scheinen daher zu zeigen, dass wenn auch das Chlorobenzol und Bichlortoluen sich in gewissen Punkten identisch zeigen, es doch Reactionen giebt, welche diese Identität nicht absolut erscheinen lassen.

In Bezug auf diese Notiz hat A. Naquet (Compt. rend. t. LVI, p. 482) weitere Mittheilungen gemacht.

Das Bichlortoluen, dessen er sich zu seinen Versuchen bediente, enthielt einfach gechlortes Toluen und gab ausser dem Chlorür, $Є_9H_{11}ClΘ$, eine gewisse Menge des Aethyl-Benzäthyläthers Cannizzaro's, welcher bei 185° flüchtig ist. Da nun die procentische Zusammensetzung dieses

Aethers sowie des Benzoylhydrürs fast gleich ist, so war es möglich, dass der genannte Aether das Hydrür enthalte und dasselbe bei den ersten Versuchen übersehen worden ist. Als der Verf. die Flüssigkeit mit Natronbisulfit behandelte erhielt er in der That eine sehr geringe Menge von Krystallen, aus denen eine Flüssigkeit abgeschieden werden konnte, die den Geruch des Bittermandelöls hatte, leider reichte sie aber nicht zur Analyse hin.

Es war also wie bei Cahours durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Bichlortoluen Bittermandelöl und ein chlorirtes Product entstanden, nur in umgekehrter Menge. Um sich nun zu überzeugen, ob die Bildung des ersteren nicht von der Temperatur abhängig ist, wurden 200 Grm. Bichlortoluen mit einer gesättigten Lösung von Kali in Alkohol gemischt, wobei Erhitzung eintrat, als die Temperatur zu sinken schien, wurde der Ballon in ein Wasserbad gebracht und mit einem Liebig'schen Kühler so verbunden, dass der gebildete Alkohol zurückfliessen konnte. Nach 4—5 Stunden wurde der Alkohol verjagt, in Wasser aufgenommen, das obenaufschwimmende Oel destillirt und mit concentrirter Natronbisulfitlösung geschüttelt; dieses Mal waren aber keine Krystalle in wahrnehmbarer Menge entstanden. Da in den früheren Versuchen auf 150° erhitzt worden war, so schloss der Verf., dass bei einer niedrigeren Temperatur das Bittermandelöl sich weniger leicht bilde. Alle Versuche also das Chlorür $C_9H_{11}ClO$ in Bittermandelöl umzuwandeln, sei es durch alkoholische Kalilösung oder durch Silberoxyd gaben negative Resultate. Auch Beilstein fand bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Bichlortoluen keine Spur Benzoylwasserstoff.

Ob nun hiernach eine Identität des Bichlortoluens mit dem Chlorobenzol angenommen werden darf, lässt der Verf. unentschieden. Er hat wie Cahours Bittermandelöl erhalten und glaubt, dass vielleicht die Umstände, unter denen sie beide experimentirten (Concentration der Flüssigkeiten, Temperatur, Dauer des Versuchs) allein die Ursache der verschiedenen Resultate sind.

XV.
Ueber Chlorobenzol und Bichlortoluen.

Von

Aug. Cahours.

(Compt. rend. t. LVI, p. 703.)

Der Zweck dieser Notiz ist, nachzuweisen, dass zwi-
hen dem Chlorobenzol und Bichlortoluen nur eine reine
nd einfache Isomerie existirt und keine wirkliche Identität,
ie man annehmen könnte, wenn man ihre Umwandlung
ı Bittermandelöl berücksichtigt, welche unter dem Einfluss
on rothem Quecksilberoxyd eintritt.

Bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Bichlor-
luen erscheint das Bittermandelöl nur als Nebenproduct,
ährend bei Chlorobenzol und Kalilösung das Product von
aquet nur in sehr geringer Menge auftritt. Während
rner bei 130—140° das Chlorobenzol vollständig durch
asserdampf in Bittermandelöl umgewandelt wird, liefert
is Bichlortoluen unter denselben Umständen davon keine
pur.

Diese leicht zu constatirenden Thatsachen schliessen
den Gedanken an identische Constitution beider Substan-
n aus. Die wirkliche Identität zweier Substanzen sollte
. der That nur angenommen werden, wenn sie gleiche
ysikalische Eigenschaften besitzen und durch dieselben
eagentien genau identische Producte geben. Da aber iso-
ere Körper unter dem Einfluss energischer Agentien fast
nmer gleiche Producte liefern, so muss man sich hüten,
is einer einzigen solchen Reaction auf ihre Identität zu
hliessen.

So geben z. B. das Methylsalicylat und die Anissäure,
wei Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung
ber von verschiedener Constitution, wie äussere Eigen-
haften und die Fundamentalreactionen sofort zeigen, beide
nisol, wenn sie *mit einer alkalis*chen Base auf 300° erhitzt
erden.

Aehnlich scheint es sich mit dem Chlorobenzol und Bichlortoluen zu verhalten, deren physikalische Eigenschaften sehr nahe übereinstimmen.

Unter dem Einflusse der überwiegenden Verwandtschaft des Chlors zu Quecksilber wird das Oxyd dieses Metalls zersetzt und der freiwerdende Sauerstoff bildet, indem er an Stelle des Chlors tritt, aus dem Chlorobenzol und Bichlortoluen Bittermandelöl, wesshalb man auf Identität beider Chlorüre schliessen könnte. Lässt man aber beständigere Reagentien wie Kali oder Wasserdampf einwirken, so wandelt sich nur das Chlorobenzol, dessen Chlor in einem Zustande grösserer Beweglichkeit zu sein scheint, vollständig in Bittermandelöl um, aus dem es entstanden ist.

Bei Einwirkung von Chlor auf Bichlortoluen entsteht nach Naquet ein Substitutionsproduct $C_{14}H_5Cl_3$. Ich habe beobachtet, dass sich das Chlorobenzol ganz ebenso verhält und ein Product von gleicher Zusammensetzung liefert.

Nur scheinen sich diese Producte einander mehr zu nähern als das Chlorobenzol und Bichlortoluen, denn Naquet's Verbindung giebt mit alkoholischer Kalilösung benzoësaures Salz, und dasselbe erhielt ich mit dem Product aus Chlorobenzol, wonach sie identisch zu sein scheinen. Während aber dieses letztere auch bei Einwirkung von Wärme und Wasser, durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 140°, Benzoësäure liefert, giebt das Bichlortoluenderivat nach Naquet unter denselben Umständen keine Spur dieser Säure. Es ist wahrscheinlich und ich beabsichtige diess nachzuweisen, dass die höheren Chlorsubstitute des Chlorobenzols und Bichlortoluens sich mehr und mehr nähern, ja endlich identisch werden, wie es z. B. mit dem zweifach gechlorten Essigsäuremethyläther und Ameisenäther der Fall ist. Beide Substanzen sind isomer haben aber sehr verschiedene chemische Eigenschaften und geben nach Cloëz als Endproduct der Einwirkung des Chlors dasselbe Product.

Das Chlorobenzol und Bichlortoluen müssen daher trotz ihrer ausserordentlichen Aehnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften und der Fähigkeit mit gewissen Reagentien übereinstimmende Producte zu liefern, doch für jetzt als

zwei isomere Körper betrachtet werden, da zu grosse Verschiedenheiten in anderen Reactionen vorhanden sind. Denn wenn auch das Bichlortoluen in gewissen Fällen eine Neigung zeigt, Verbindungen aus der Benzoësäuregruppe zu bilden, so zeigt es doch in anderer Beziehung eine Beständigkeit, welche man bei dem Chlorobenzol nie beobachtet.

Es ist diess kein isolirter Fall. So giebt z. B. das Tribromhydrin, $C_6H_5Br_3$, welches Berthelot durch Einwirkung von Bromphosphor auf Glycerin erhielt unter dem Einfluss von Kalihydrat oder Silberoxyd mit der grössten Leichtigkeit wieder Glycerin, und ebenso verhält sich das Tribromallyl, welches Würtz bei Einwirkung von Brom auf Jodallyl erhielt, dagegen liefert das mit beiden Bromverbindungen isomere bromirte Propylenbromür, erhalten durch successive Einwirkung von Brom, Kali und abermals Brom auf Propylen keine Spur Glycerin.

Nun stammt aber das Tribromhydrin direct vom Glycerin ab und ebenso das Tribromallyl, nur in weiterer Linie, daher ihre Neigung durch chemische Kräfte in die Muttersubstanz überzugehen, während die Erzeugung des bromirten Propylenbromürs weder in einer nahen, noch in einer fernen Beziehung zum Glycerin steht.

Wenn zwei Körper, welche gleiche procentische Zusammensetzung, gleiches Aequivalent, gleiche mechanische Gruppirung und offenbar identische physikalische Egenschaften besitzen, auf zwei bestimmt verschiedene Arten entstanden sind, so scheinen sie in allen Umwandlungen und wenn keine Dislocation des Moleküls eintritt, etwas zu behalten, welches an ihren Ursprung erinnert, und welches man in ihren Derivaten wiederfindet. So zeigen die Verbindungen, welche unter dem Einfluss von Naturkräften entstanden sind, sehr wesentliche Verschiedenheiten von ihren Isomeren, welche unter dem Einfluss höherer Temperaturen und energischer Reagentien gebildet wurden*).

*) Wenn wir 2 Reihen von Alkoholen annehmen, die einen durch Gährung entstanden, wie der gewöhnliche Alkohol und seine höheren Homologen, die anderen durch trockne Destillation gewisser organischer Stoffe, wie der Holzgeist und der Caprylalkohol von Bouis,

Schliesslich sei noch bemerkt, dass das Chlorcuminol, erhalten aus Phosphorchlorid und Cuminol, in letzteres nach Art des Chlorobenzols zurückgeführt werden kann durch alkoholische Kalilösung oder durch Wasserdampf in verschlossenen Gefässen bei 140—150°.

Dieses Mittel von einer chlorirten Substanz in die entsprechende sauerstoffhaltige überzugehen, könnte, wenn es allgemein anwendbar ist, unter gewissen Umständen sehr interessante Reactionen liefern.

XVI.
Notizen.

1) Neues Doppelsalz der unterschwefligen Säure.

Wenn nach A. Peltzer (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXVI, 351) das durch Vermischen von unterschwefligsaurem Natron und Kupfervitriol entstehende Doppelsalz in Ammoniak gelöst wird, so scheiden sich bald schöne dunkelblaue glänzende Nadeln des neuen Doppelsalzes aus. Man erhält dasselbe auch als violettblaues Pulver, wenn eine mit Ammoniak übersättigte Kupfervitriollösung und eine mit unterschwefligsaurem Natron übersättigte Kupfervitriollösung zu gleichen Raumtheilen zusammengegossen werden.

---

so ist es sehr wahrscheinlich, dass man durch vergleichendes Studium zweier isomerer Producte beider Reihen sehr nahe verwandte aber nicht identische Derivate wird erhalten können. So wäre es z. B. sehr interessant zu untersuchen, ob der durch Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten erhaltene Alkohol vollkommen identisch mit dem Alkohol ist, der durch Vereinigung von Wasserdampf mit Zweifach-Kohlenwasserstoff entsteht, wie man ihn durch Zerstörung organischer Substanzen bei hoher Temperatur erhält.

Das trockne Salz riecht beim Reiben nach Ammoniak, erliert bei 100° nur 0,305 p.C., giebt weiter erhitzt ein eisses Sublimat (mit den Eigenschaften des Sulfitammons) nd hinterlässt Schwefelkupfer, Natronsulfat und etwas nterschwefligsaures (?) Natron. In Wasser löst sich das alz nicht, sondern zersetzt sich damit: im Kochen enteicht Ammoniak, es fällt zuerst ein weisses Pulver, dann chwefelkupfer und die Flüssigkeit entfärbt sich fast völlig. alte Salzsäure löst allmählich das Salz und scheidet dafür n anderes weisses aus, dabei färbt sich die Lösung erst rün, hierauf braun (Schwefelkupfer). Das weisse Salz verält sich wie Rammelsberg's Doppelsalz $\dot{N}a_3\bar{C}u\ddot{\bar{S}}_4\dot{H}_2$.

Essigsäure löst das Salz, ohne dass (im Dunkeln) hweflige Säure entweicht, mit gelblichgrüner Farbe und s dieser Lösung wird durch Weingeist anfangs ein weisses, ann ein canariengelbes ammoniakfreies Salz gefällt, welches ur Kupferoxydul, kein Kupferoxyd enthält, sich in Ammoniak it blauer Farbe löst und dann mit *Schwefelammon keine llung* erleidet, denn der im Beginn entstehende rothbraune iederschlag löst sich im Schwefelammon mit braungelber arbe wieder auf. Auch die mit Ammoniak übersättigteösung des ursprünglichen Salzes zeigt gegen Schwefelmmon dasselbe Verhalten. Die vom canariengelben Salz etrennte weingeistige Flüssigkeit enthält keine unterhweflige Säure mehr, sondern Schwefelsäure, Natron, upferoxyd, Ammoniak.

Mit Kalilauge erhitzt scheidet das Salz Kupferoxydul nd Kupferoxyd ab und Ammoniak entweicht.

Die Analyse, in welcher die unterschweflige Säure durch xydation mit chlorsaurem Kali bestimmt wurde und eine rennung des Kupferoxyduls vom Oxyd nicht gelingen ollte, lieferte Zahlen, welche unter der Voraussetzung, ass das Oxydul und Oxyd zu gleichen Aequivalenten anesend sind, mit der Formel $2.\dot{N}a\ddot{\bar{S}} + \bar{C}u\ddot{\bar{S}} + \dot{C}u\ddot{\bar{S}} + 2.NH_3$ emlich gut übereinstimmen.

Die procentige Zusammensetzung ist:

					Berechnet.
$\ddot{\bar{S}}$	46,22	47,28*	47,13	48,08*	48,08
$\dot{Na}$	16,07		15,31		15,54
$\dot{\bar{Cu}}$	17,63		17,61		17,89
$\dot{Cu}$	9,80		9,78		9,95
NH_3	9,22		9,12		8,53
	98,94		99,05		100,00

Der Verlust in beiden Analysen als unterschweflige Säure angenommen (da in beiden etwas Schwefel unoxydirt blieb) und zu der für $\ddot{\bar{S}}$ erhaltenen Zahl hinzuaddirt giebt die nebenstehenden Zahlen 47,28* und 48,08*.

2) Ueber Hofmann's Reaction auf Phosphor.

Die von L. Hofmann angeführte Reaction (s. Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 121), vermöge deren sich sehr kleine Mengen Phosphor (als solcher) daran erkennen lassen sollen, dass die denselben enthaltende Flüssigkeit mit Schwefelammonium eingedampft und der Rückstand mit Eisenchlorid befeuchtet eine vorübergehende violette Färbung annimmt, haben Dr. Huppert (Ann. d. Chem. CXXVI, 252) und J. Specht (ibid. p. 373) genau geprüft und zwar die fragliche Färbung bestätigt gefunden, aber auch dann, wenn keine Spur von Phosphor in der untersuchten Flüssigkeit vorhanden war.

[Die beiden Experimentatoren enthalten sich jeder Aeusserung über die Ursache der violetten Färbung. Mir scheint sie sehr nahe zu liegen. Es wird wohl das aus dem Schwefelammon entstandene unterschwefligsaure Ammoniak sein, welches wie bekannt die Eisenoxydsalze vorübergehend violett färbt. W.]

XVII.
Die Verbrennungsproducte der Schiesswolle und des Schiesspulvers.

Von
Ludwig v. Károlyi.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. u. Febr. 1863.)

Die nach der Methode des Herrn General-Majors Freiherrn von Lenk in Hirtenberg bei Wiener-Neustadt fabricirte Schiesswolle ist seit mehreren Jahren in der K. K. Genietruppe als Sprengpräparat eingeführt, und obwohl ihrer Anwendung zu Geschützladungen noch Schwierigkeiten entgegentreten, wird sie auch von der K. K. Artillerie zu Füllung der Hohlprojectile gebraucht.

Namentlich die erstere Verwendungsart veranlasste das K. K. Genie-Comité, dem der Verf. zugetheilt ist, Untersuchungen über die Verbrennungsproducte der Schiesswolle anstellen zu lassen. Im Laufe der Untersuchungen schien es gerathen, das dabei befolgte Verfahren auch auf das Schiesspulver anzuwenden.

I. Analyse der Verbrennungsproducte der Schiesswolle.

Das rasche Abbrennen der Schiesswolle und die damit verbundene brisante Wirkung verhinderte mich zur Erzeugung ihrer Verbrennungsproducte Prof. Bunsen's vortreffliche Methode*), zum Verbrennen des Schiesspulvers behufs der Analyse der Verbrennungsproducte, zu benutzen. Ich musste vielmehr daran denken, die Verbrennung im luftleeren Raume vorzunehmen und habe zu diesem Ende ein Eudiometer von nahezu 1 Meter Länge verwendet, welches zum Unterschiede von den gewöhnlichen Eudiometern am obern Ende statt mit zwei Platindrähten versehen zu sein, von einem ganzen, sehr dünnen Platindraht

*) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. CII, 325. Dies. Journ. LXXV, 224.

durchzogen war. An diesem Draht wurden ungefähr 15 bis 20 Milligrm. Schiesswolle befestigt, das Rohr mit Quecksilber gefüllt, die Luft möglichst gut daraus entfernt und durch Aufstellen in der Quecksilberwanne ein leerer Raum erzeugt. Mit Hülfe einer galvanischen Batterie konnte der Draht zum Glühen, somit die Schiesswolle zur Explosion gebracht werden, worauf alle eudiometrischen Operationen in dem Rohre ausgeführt wurden, nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, dass das auf diese Weise erzeugte Gas aus Stickstoff, Stickoxydgas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Grubengas und Wasserdampf bestand.

	Vol.	Druck.	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M.
Anfangsvolumen	374,53	0,1186	12°	42,37
Im Dampfapparat	415,83	0,1768	95	54,56
Nach Absorption des NO_2	361,80	0,1078	11,2	37,47
„ „ der CO_2	328,06	0,0850	10,5	26,85
„ Zusatz von Luft	481,25	0,2372	12,3	109,26
„ „ „ Sauerstoff	497,56	0,2510	12,5	119,41
„ der Explosion	466,21	0,2212	11,2	99,07
„ Absorption der CO_2	430,57	0,1855	10,4	76,97
„ Zusatz von H	477,25	0,2301	11,7	105,29
„ der Explosion	443,38	0,1983	12,6	84,08

Aus den Absorptionen ergiebt sich der Gehalt an Stickoxydgas und Kohlensäure, aus der Volumsvermehrung im Dampfapparat der Gehalt an Wasser; aus dem Volumen 76,97, welches nach Entfernung der aus den brennbaren Gasen entstandenen Kohlensäure zurückbleibt, erhält man nach Abzug des unverbrannten Sauerstoffs und des mit der atmosphärischen Luft zugesetzten Stickstoffs, die Menge des Stickstoffs, während die brennbaren Gase nach den Formeln in Bunsen's gasometrischen Methoden berechnet werden.

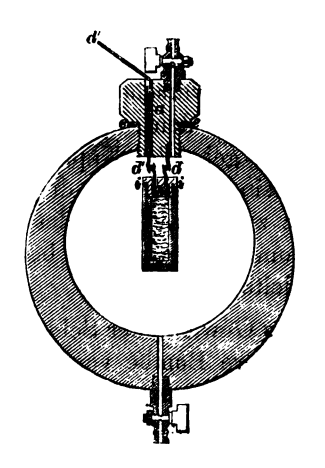
Auf 100 enthält daher das Schiesswollgas:

	dem Volumen nach:	dem Gewichte nach:
Kohlenoxyd	28,55	28,92
Kohlensäure	19,11	30,43
Grubengas	11,17	6,47
Stickoxydgas	8,83	9,59
Stickstoff	8,56	8,71
Kohle	1,85	1,60
Wasser	21,93	14,28
	100,00	100,00

Die zur Analyse verwendete Schiesswolle hatte die durchschnittliche Zusammensetzung $C_{24}H_{17}N_5O_{38}$, woraus sich nach Abzug der Resultate der Gasanalyse der ausgeschiedene und hier hinzugerechnete Kohlenstoff ergiebt.

Diese einfache und scheinbar tadellose Methode hat mir wiederholt gezeigt, dass bei Anwendung eines etwas grösseren Quantums Schiesswolle unter sonst gleichen Umständen, wenn also verhältnissmässig ein grösserer Druck der Verbrennung entgegengesetzt wird, das Mengenverhältniss der Verbrennungsproducte sich ändert, und zwar vermindert sich das Quantum Stickoxydgas in dem Maasse als sich der Druck vermehrt. Es scheint somit die Desoxydation der Stickstoffverbindung während der Verbrennung um so vollständiger vor sich zu geben, je grösser die Arbeit ist, welche die Schiesswolle während ihrer Verbrennung zu verrichten hat.

Dieser Umstand führte mich auf den Gedanken, der Schiesswolle während der Verbrennung einen bestimmten und zwar so geregelten Widerstand entgegenzusetzen, dass er gerade in dem Momente weicht, wo die ihn beseitigende Schiesswolle vollständig abgebrannt ist, ich versuchte desshalb in einer luftleer gepumpten 60pfündigen Bombe ein mit Schiesswolle gefülltes Gefäss, welches den nöthigen Widerstand bietet, mittelst galvanischer Zündung zum Sprengen zu bringen.



In das Bohrloch der Bombe lässt sich ein starker eiserner Kopf *a* einschrauben, welcher mit Hülfe guter Belederung *e* das luftdichte Verschliessen der Bombe gestattet. Dieser Schraubenkopf ist bei *b* mit einem kurzen, durch einen Hahn verschliessbaren Rohre versehen, durch welchen das erzeugte Vacuum während der ferneren Operation erhalten wird. Bei *d'* geht ein Kupferdraht mittelst Gutta-

percha isolirt durch den Kopf; bei *d* befindet sich ein kleiner Haken; an diesem, wie an dem isolirten Kupferdraht werden die mit Schiesswolle geladenen und zum Zersprengen bestimmten Gefässe mittelst isolirten Drähten angehängt, welche die Entzündung der Ladung gestatten. Bei dem Versuche wird die Bombe luftleer gepumpt, der Hahn verschlossen und durch den Strom einer kleinen Smee'schen Batterie von sechs Elementen, der in dem Schiesswollgefäss eingesetzte Platindraht zum Glühen gebracht und derart das Gefäss gesprengt. Es ist leicht einzusehen, dass man es auf diese Art sowohl in der Macht hat die Schiesswolle unter verschiedenen Widerständen zu verbrennen, als auch die entstehenden Schiesswollgase frei von atmosphärischer Luft zu erhalten.

Die Widerstandsfähigkeit der Sprenggefässe muss richtig getroffen sein und ihr Rauminhalt muss derart gewählt werden, dass das nach der Explosion entstandene Gas in der Bombe ½ Atmosphäre Ueberdruck besitzt, um behufs der weiteren Untersuchung in die Messgefässe überfüllt werden zu können.

Die Explosionsgefässe waren gusseiserne, an dem einen Ende verschlossene Hohlcylinder, welche an ihrem anderen Ende durch einen Kopf luftdicht verschlossen werden konnten, in welchen die Vorrichtung zur galvanischen Zündung angebracht war. Zu diesem Zwecke ist der Kopf mit einer Aushöhlung versehen, in welcher ein dünner Platindraht, einerseits an dem direct, anderseits an dem isolirt durch den Kopf gehenden Kupferdraht befestigt wird. Die Kupferdrähte sind ausserhalb des Deckels zu Oesen umgebogen, welche zur Befestigung des Cylinders an dem oberen Theile des Bombenverschlusses beziehungsweise zur galvanischen Stromleitung dienen.

Das Gewicht der Schiesswolle, deren Verbrennungsgase die luftleere Bombe von 5216 C.C. Inhalt, wie oben angedeutet, mit einer hinreichenden Spannung erfüllen sollen, habe ich empirisch bestimmt und zu 10 Grm. gefunden. Da 10 Grm. Wolle, etwas comprimirt, einen Raum von 10 Centim. Länge und 2 Centim. Durchmesser einnehmen, so

waren hiermit die inneren Abmessungen der Cylinder bestimmt. Die Wanddicke der Cylinder ergab sich ebenfalls durch empirische Versuche, aus welchen folgte, das gerade bei 8 Millim. Wanddicke die Cylinder ohne Feuererscheinung zersprangen, also der gemachten Bedingung gemäss auch die Schiesswolle in dem Momente abgebrannt war, wo der Cylinder zersprang. Eines eigenthümlichen Umstandes muss ich bei dieser Gelegenheit erwähnen, der mir bei Bestimmung der Wanddicke der Cylinder auffiel und der zur Charakteristik der Schiesswolle beitragen dürfte. Ich habe nämlich zur genannten Untersuchung der Reihe nach Cylinder von 4, 6 und 8 Mm. Wanddicke mit Schiesswolle gefüllt und in einer Grube gesprengt. Obgleich die Cylinder von 4 und 6 Mm. verhältnissmässig eine grössere Schiesswolladung enthielten, waren deren Spengstücke doch bedeutend grösser als jene der Cylinder von 8 Mm. Wandstärke. Erstere wurden oft nur der Länge nach gespalten, ihr Deckel und Boden blieb unversehrt, während die Sprengstücke der Cylinder von 8 Mm. Wanddicke kaum grösser waren als Haselnüsse.

Statt der eben beschriebenen Sprenggefässe konnte man eben so gut und vielleicht entsprechender den chemischen Laboratorien solche aus Glas herstellen.

Man nimmt sehr starkwandige Glasröhren und kittet an beiden Enden luftdicht Korke ein, nachdem man einen derselben mit der galvanischen Zuleitung und dem Platindrähtchen versehen hat. Die Länge der Gefässe und deren Wanddicke kann sodann der Gasmenge und dem gewünschten Widerstand entsprechend geregelt werden.

Die qualitative Analyse der unter den oben beschriebenen Umständen erhaltenen Verbrennungsproducte der Schiesswolle ergab: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff, Grubengas und eine Spur einer schwefelhaltigen Gasart, wahrscheinlich eine Schwefelkohlenstoffverbindung, welche ihrer geringen Menge wegen der Analyse entging und nur durch den Geruch wahrgenommen werden konnte. Diese rührt vermuthlich von der der Schiesswolle anhaftenden Spur von *Schwefelsäure* her, welche entweder

als solche dem Auswaschen entging oder durch das nachmalige Auslaugen in Potasche als schwefelsaures Salz zurückblieb.

Die quantitative Analyse des Schiesswollgases ergab:

	dem Volumen nach:	dem Gewichte nach:
Kohlenoxyd	28,95	29,97
Kohlensäure	20,82	33,86
Grubengas	7,24	4,28
Wasserstoff	3,16	0,24
Stickstoff	12,67	13,16
Kohlenstoff	1,82	1,62
Wasserdampf	25,34	16,87
	100,00	100,00

Wie erwähnt, wurden die Sprenggefässe mit 10 Grm. Schiesswolle gefüllt, welche ein Gasquantum von 5740 C.C. bei 0° und 1 M. Druck lieferten. Der Inhalt der Bombe ist nämlich bei 16° und 0,7382 M. Druck 5292 C.C., die bis zu diesem Druck ausströmende Gasmenge betrug 2939 C.C., folglich gaben 10 Grm. Schiesswolle 8231 C.C. bei 16° und 0,7382 M. Druck. Berechnet man aus den Resultaten der Analyse das Gasquantum, so ergiebt sich, dass 10 Grm. Schiesswolle 5764,2 C.C. Verbrennungsgase liefern, was mit der wirklichen Messung genügend übereinstimmt.

Vergleicht man die Resultate der eben angeführten Analyse mit jenen der obigen in der Torricelli'schen Leere vorgenommenen, so ergiebt sich:

1) Dass die Verbrennungsgase in beiden Fällen brennbar sind.

2) Dass die im luftleeren Raum erzeugten Gase eine bedeutende Menge Stickoxydgas enthalten, während beim Verbrennen der Schiesswolle unter dem richtigen Widerstand die Stickstoffverbindung zu Gunsten der im Grubengas vorkommenden Kohle und des Wasserstoffes desoxydirt wird, und hierdurch eine Vermehrung des Kohlenoxydes, der Kohlensäure, des Wassers und eine Abscheidung freien Wasserstoffs veranlasst. — Hieraus folgt, dass die rothen, sogenannten Schiesswolldämpfe niemals auftreten können, wenn die ganze Schiesswolle in dem Augenblick abgebrannt,

ist, wo sie den ihr gesetzten Widerstand zu beseitigen beginnt.

Beide Thatsachen haben bei der Verwendung der Schiesswolle zu Sprengwirkungen eine praktische Bedeutung.

II. Analyse der Verbrennungsproducte des Schiesspulvers.

Da die Verbrennung der Schiesswolle unter Umständen, wie sie bei Minen vorkommen, von so verschiedenem Einfluss auf die Verbrennungsproducte derselben ist, war zu untersuchen, wie sich das Schiesspulver unter solchen Umständen benimmt. Leider konnte ich, da meine Untersuchungen militärischen Zwecken gewidmet waren, nur das österreichische Gewehr- und Geschützpulver analysiren und somit kann man nur einen oberflächlichen Vergleich mit den Resultaten von Bunsen anstellen, welche sich auf frei abbrennendes Jagdpulver beziehen.

Das Verbrennen des Schiesspulvers geschah in der luftleer gepumpten Bombe, wie das Verbrennen der Schiesswolle, mit dem Unterschiede, dass wegen der geringeren Wirkung des Pulvers und um ein gleich grosses Quantum Gas zu erhalten, der Ladungsraum der Sprenggefässe grösser, hingegen die Wanddicke derselben kleiner sein musste als bei den Sprenggefässen der Schiesswolle. Die Aushöhlung des Deckels wurde mit Mehlpulver angefüllt.

Die Zusammensetzung der zur Untersuchung verwendeten zwei Pulversorten war:

Geschützpulver.

Salpetersaures Kali	73,78	
Schwefel	12,80	
Kohlenstoff	10,88	Kohle
Wasserstoff	0,38	Kohle
Sauerstoff	1,82	Kohle
Asche	0,31	Kohle
	100,00	

Gewehrpulver.

Salpetersaures Kali	77,15	
Schwefel	8,63	
Kohlenstoff	11,78	Kohle.
Wasserstoff	0,42	Kohle.
Sauerstoff	1,79	Kohle.
Asche	0,28	Kohle.
	100,00	

Während das von Bunsen und Schischkoff untersuchte Jagdpulver zusammengesetzt war aus:

Salpetersaurem Kali	78,99	
Schwefel	9,84	
Kohlenstoff	7,69	Kohle.
Wasserstoff	0,41	Kohle.
Sauerstoff	3,07	Kohle.
Asche	0,00	Kohle.
	100,00	

Zur qualitativen Analyse der Verbrennungsproducte wurden zwei Cylinder mit den zwei Pulvergattungen gefüllt, luftdicht verschlossen und nach einander in der luftleeren Bombe zur Explosion gebracht.

Für beide Pulvergattungen ergab sich an festem Rückstand: 1) schwefelsaures Kali, 2) kohlensaures Kali, 3) unterschwefligsaures Kali, 4) anderthalb-kohlensaures Ammoniak, 5) Schwefel, 6) Kohle, 7) Schwefelkalium; Letzteres zeigte sich in dem Gewehrpulver nur in äusserst geringen Spuren.

Die gasförmigen Verbrennungsproducte bestanden aus: 1) Stickstoff, 2) Kohlensäure, 3) Kohlenoxyd, 4) Wasserstoff, 5) Schwefelwasserstoff, 6) Grubengas und einer sehr geringen Menge einer Schwefelkohlenstoffverbindung, welche durch den Geruch deutlich als die bei den Schiesswollgasen bereits erwähnte Verbindung zu erkennen war. Der ganze Gascomplex ist farblos und mit keinerlei Rauch oder Dampf erfüllt.

a) Geschützpulver.

Zur quantitativen Bestimmung der Verbrennungsproducte wurden 36,8366 Grm. verwendet.

Das in 3 Absorptionsröhren eingeleitete Gas betrug 75,3 C.C., das aus der Bombe bis zum äusseren Luftdruck

ausströmende Gas betrug 5480,7 C.C. bei 16° C. und 0,749 M. Druck, die Bombe fasst unter diesen Umständen 5216 C.C., daher lieferte obiges Pulverquantum 7621,9 C.C. Gas bei 0° und 1 M. Druck.

Die Zusammensetzung des Gasgemenges war:

42,74	Vol.	Kohlensäure,
0,86	„	Schwefelwasserstoff,
10,19	„	Kohlenoxyd,
2,70	„	Grubengas,
5,93	„	Wasserstoff,
37,58	„	Stickstoff.
100,0		

Zur Bestimmung der festen Rückstände wurden dieselben, nach Entfernung des Pulvergases, in der Bombe mit heissem Wasser aufgenommen und durch den am Boden derselben befindlichen Hahn abgelassen und rasch filtrirt. Die Resultate der Analyse habe ich in folgender Weise gewonnen.

1) *Schwefelkalium.* Die gesammte filtrirte Flüssigkeit wurde in drei grossen Kochflaschen mit gut ausgeglühtem Kupferoxyd einige Tage behandelt, hierauf abfiltrirt und der Rückstand in rauchender Salpetersäure gelöst. Mit salpetersaurem Baryt versetzt gab es 0,1015 Grm. schwefelsauren Baryt, was 0,0478 Grm. Schwefelkalium in dem Rückstand von 36,8366 Grm. Pulver entspricht.

Die vom Kupferoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist zum Behufe weiterer Untersuchung auf 6 Liter ergänzt worden.

2) *Kohlensäure.* 1 Liter dieser Flüssigkeit, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, gab einen Niederschlag, bestehend aus kohlensaurem Silberoxyd und Schwefelsilber. Mit Ammoniak behandelt löste sich das kohlensaure Silberoxyd, wurde durch ein genau gewogenes Filter vom Schwefelsilber abfiltrirt und aus dem Filtrat mittelst Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gefällt. Das Gewicht des letzteren betrug 3,0475 Grm., was 0,4687 Grm. gebundener Kohlensäure entspricht; also kommen der ganzen Menge des Rückstandes 2,8126 Grm. gebundener Kohlensäure zu.

Zur Controle ist die Kohlensäure mit Manganchlorür bestimmt worden, indem 1 Liter der Flüssigkeit mit einer Lösung von zuvor geschmolzenem Manganchlorür versetzt,

kohlensaures Manganoxydul als unlöslichen Niederschlag fällte, welcher in einem Kohlensäureapparat nach dem Vertreiben der Kohlensäure und wiederholtem Erwärmen bis zum Kochen einen Gewichtverlust von 0,4722 Grm. an entwichener Kohlensäure ergab, entsprechend dem gesammten Rückstand 2,8337 Grm. gebundener Kohlensäure.

3) *Unterschwefligsaures Kali.* Das sub 2 auf einem gewogenen Filter gesammelte Schwefelsilber wog nach dem Trocknen bei 120⁰ 0,2262 Grm., welche 0,1733 unterschwefligsaurem Kali entsprechen, der ganze Pulverrückstand enthielt daher 1,0400 unterschwefligsaures Kali.

Die Bestimmung des unterschwefligsauren Kali wurde auch nach Bunsen's Angabe mittelst Titrirung gemacht, wozu 1 Liter Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Stärke versetzt bis zur blauen Färbung, mit einer Jodlösung von bestimmtem Gehalt titrirt wurde. 1 Liter erforderte 22,57 C.C. Jodlösung, folglich enthielt nach der Formel: $s = \alpha \frac{2.KO, S_2O_2}{J} t$, worin $t = 22,57$, $\alpha = 0,00517$, dieses Liter 0,1746 Grm. unterschwefligsaures Kali, und der gesammte Rückstand 1,0476 Grm. dieses Salzes.

4) *Anderthalb-kohlensaures Ammoniak.* Nach der von Bunsen angedeuteten Methode wurde ¼ Liter der Flüssigkeit mit Aetzkali gekocht, das Destillat in eine Salzsäurelösung von bestimmtem Gehalt geleitet und die hierbei nicht zu Chlorammonium umgewandelte Salzsäure mit einer titrirten Ammoniaklösung bestimmt.

Ich fand $\alpha = 0,04853$ die Menge der angewandten Salzsäure, $t = 19,87$ die Anzahl Bürettengrade einer Ammoniakflüssigkeit, welche in der angewandten Salzsäure gleiches Volumen Salzsäure mit $t' = 41,30$ Bürettengraden sättigte. Bei Anwendung der Formel:

$$x = \frac{2(NH_4O)3.CO_2}{2.HCl} \frac{\alpha(t'-t)}{t'}$$

fand ich das in einem ¼ Liter der ursprünglichen Flüssigkeit enthaltene anderthalbkohlensaure Ammoniak 0,041275 Grm.

Somit entsprechen dem ganzen Quantum des angewandten Geschützpulvers 0,9908 Grm. anderthalb-kohlensaures Ammoniak.

5) *Kohlensaures Kali.* Zieht man die dem anderthalbkohlensauren Ammoniak entsprechende Menge Kohlensäure = 0,5541 Grm. von der sub 3 gefundenen Gesammtmenge = 2,8337 Grm. ab, so bleibt die dem kohlensauren Kali entsprechende Menge = 2,2796 Grm. Es enthält somit der Rückstand des ganzen Pulvers 7,1498 Grm. kohlensaures Kali.

6) *Schwefelsaures Kali.* 1 Liter der Flüssigkeit mit Chlorbaryum versetzt gab 3,0244 Grm. schwefelsauren Baryt, was 2,2683 Grm. schwefelsauren Kali für 1 Liter Flüssigkeit und 13,6100 Grm. für den ganzen Rückstand entspricht.

7) *Kali.* Zur Bestimmung der Gesammtmenge des in den verschiedenen Salzen enthaltenen Kali wurde 1 Liter mit Schwefelsäure vorsichtig zur Trockne eingedampft und in der Platinschale heftig geglüht. Es enthielt letztere 3,8466 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 2,0786 Grm. Kali. 100 Grm. Geschützpulver enthalten somit 33,85 Grm. Kali, was dem Resultat der Analyse über die Zusammensetzung des Geschützpulvers sehr nahe steht.

Nachdem durch directe Beobachtung gefunden war, dass 36,8366 Grm. Geschützpulver 7621,9 C.C. Gas liefern, so lässt sich dem entsprechend die Zusammensetzung der Verbrennungsproducte dieses Pulvers, wie folgt, zusammenstellen:

Schwefelsaures Kali	13,61
Kohlensaures Kali	7,14
Unterschwefligsaures Kali	1,04
Schwefelkalium	0,04
Kohle	0,94
Schwefel	1,73
Anderthalb-kohlensaures Ammoniak	0,99
Stickstoff	3,60
Kohlensäure	6,40
Kohlenoxyd	0,97
Wasserstoff	0,04
Schwefelwasserstoff	0,10
Grubengas	0,15
Verlust	0,07
	36,83

wobei Schwefel und Kohle aus dem Abgang berechnet wurden.

b) Gewehrpulver.

Zur Verbrennung sind 34,153 Grm. Gewehrpulver verwendet worden.

Die gasförmigen Verbrennungsproducte bestanden aus:

Kohlensäure	39,22
Schwefelwasserstoff	9,53
Brennbare Gase und N	40,46
	80,21

Letztere gaben:

Kohlenoxyd = 3,95, Grubengas = 2,29
Wasserstoff = 5,24 und Stickstoff = 26,88

Somit enthielt das Gewehrpulvergas in 100 Volumth.:

Kohlensäure	48,90
Schwefelwasserstoff	0,67
Kohlenoxyd	5,18
Grubengas	3,02
Wasserstoff	6,90
Stickstoff	35,33
	100,00

Die festen Rückstände dieses Pulvers wurden wie bei dem Geschützpulver aus der Bombe mit heissem Wasser entfernt und die abfliessende Flüssigkeit rasch filtrirt.

Aus den Resultaten der Analyse des Rückstandes, sowie aus jenen der Gasanalyse, da die directe Messung dargethan hat, dass 34,1530 Grm. Gewehrpulver 7738 C.C. Gas entwickeln, ergaben sich die Verbrennungsproducte des Gewehrpulvers wie folgt:

Schwefelsaures Kali	12,354
Kohlensaures Kali	7,096
Unterschwefligsaures Kali	0,605
Kohle	0,887
Schwefel	0,397
Anderthalb-kohlensaures Ammoniak	0,908
Stickstoff	3,432
Kohlensäure	7,442
Kohlenoxyd	0,504
Wasserstoff	0,047
Schwefelwasserstoff	0,079
Grubengas	0,167
Verlust	0,237
	34,153

Im Folgenden sind die erhaltenen Resultate der Ver-
rennungsproducte beider Pulvergattungen mit den von
unsen bei der Analyse des Jagdpulvers erhaltenen Re-
ltaten zusammengestellt:

I. Zusammensetzung.

	Jagdpulver.	Gewehrpulver.	Geschützpulver.
Salpetersaures Kali	78,99	77,15	73,78
Schwefel	9,84	8,63	12,80
Kohlenstoff (Kohle)	7,69	11,78	10,88
Wasserstoff (Kohle)	0,41	0,42	0,38
Sauerstoff (Kohle)	3,07	1,79	1,82
Asche (Kohle)	0,00	0,28	0,31
	100,00	100,00	100,00

II. Verbrennungsgase in Volumprocenten.

	Jagdpulver.	Gewehrpulver.	Geschützpulver.
Stickstoff	41,12	35,33	37,58
Kohlensäure	52,67	48,90	42,74
Kohlenoxyd	3,88	5,18	10,19
Wasserstoff	1,21	6,90	5,93
Schwefelwasserstoff	0,60	0,67	0,86
Sauerstoff	0,52	—	—
Grubengas	—	3,02	2,70
	100,00	100,00	100,00

III. Sämmtliche Verbrennungsproducte dem Gewichte nach.

	Jagdpulver.	Gewehrpulver.	Geschützpulver.
Schwefelsaures Kali	42,27	36,17	36,95
Kohlensaures Kali	12,64	20,78	19,40
Unterschwefligs. Kali	3,27	1,77	2,85
Schwefelkalium	2,13	—	0,11
Schwefelcyankalium	0,30	—	—
Salpetersaures Kali	3,72	—	—
Kohle	0,73	2,60	2,57
Schwefel	0,14	1,16	4,69
½ kohlens. Ammoniak	2,86	2,66	2,68
Stickstoff	9,98	10,06	9,77
Kohlensäure	20,12	21,79	17,39
Kohlenoxyd	0,94	1,47	2,64
Wasserstoff	0,02	0,14	0,11
Schwefelwasserstoff	0,18	0,23	0,27
Sauerstoff	0,14	—	—
Grubengas	—	0,49	0,40
Verlust	—	0,68	0,19
	100,00	100,00	100,00

	Jagd-pulver.	Gewehr-pulver.	Geschütz-pulver.
asmenge per Gramm Pulver	190 C.C.	226,59 C.C.	206,91 C.C.

Ein Vergleich dieser Resultate ergiebt, dass im Wesent-
chen die Verbrennungsproducte beim Pulver von der Art

wie ihre Verbrennung geschieht, wenig abhängig sind; dass aber die Zusammensetzung des Pulvers von Einfluss ist, mag schon daraus zu entnehmen sein, dass bei Bunsen's Pulver, welches viel Salpeter enthält, im Rückstand gegen 4 p.C. Salpeter wieder zu finden ist, sowie andererseits im Rückstande des Geschützpulvers, welches weniger Salpeter enthält, nahe 7 p.C. Schwefel und Kohle unverbrannt abgeschieden wurden. Auffallender noch ist die Einwirkung der Dosirung auf die gasförmigen Verbrennungsproducte. Man sieht, dass dort, wo der reducirende Körper überwiegend ist, auch die Verbrennung des Kohlenstoffs unvollkommener vor sich geht. Während die Gase des Jagdpulvers nur 3 p.C. Kohlenoxyd enthalten, hat das Geschützpulvergas gegen 10 p.C. dieser Gasart; in demselben Sinne wächst auch die Quantität des Wasserstoffs und des Grubengases, so dass das Geschützpulver gegen 20 p.C. brennbare Gase enthält. Es darf daher gar nicht Wunder nehmen, dass man, wie der Versuch gezeigt hat, *die Gase des Geschützpulvers, wie jene der Schiesswolle, mit einem brennenden Spahn anzünden kann.*

Es dürfte vielleicht keiner Schwierigkeit unterliegen, aus den Ergebnissen der Analyse den Weg zu einer richtigen Dosirung des Pulvers anzubahnen, — doch zieht es die Praxis vor in dieser Hinsicht ihren eigenen empirischen Weg zu wandeln. Jedenfalls mögen jedoch diese Ergebnisse als neuer Beleg gelten für die Unrichtigkeit der in vielen chemischen Lehrbüchern und beinahe allen artilleristischen Anstalten verbreiteten Ansicht: das Pulver müsse bei der Verbrennung zu Schwefelkalium, Kohlensäure und Stickstoff zerfallen. Wenn die Praxis keine anderen Gründe zur Basis ihrer Dosirung besitzt als die Möglichkeit, dass diese Verbrennungsproducte entstehen können, so ist es gewiss gerechtfertigt durch experimentelle Untersuchungen beweisen zu wollen, dass diese Verbrennungsproducte selbst unter den Verhältnissen, wie die Verbrennung in der Praxis geschieht, niemals allein entstehen können, ja dass sogar eines derselben das Schwefelkalium in vielen Fällen gar nicht entsteht.

XVIII.

Ueber die Darstellung der Soda aus Kryolith und Chilisalpeter und über einige andere Bereitungsmethoden aus Kochsalz, die von dem gewöhnlich angewandten Leblanc'schen Verfahren abweichen.

(Auszug aus Rapport sur les produits chimiques industriel (Class. II, Lection A) de l'exposition internationale de Londres 1862 par A. W. Hofmann. (Moniteur scientifique Livrais. 159. p. 561.)

Die Gewinnung der Soda aus Kryolith ist nicht nur wegen der Neuheit des Rohmaterials bemerkenswerth, sondern auch weil man diess Verfahren bereits in Dänemark und im nördlichen Deutschland mit Vortheil technisch verwerthet. Herrn Spilsbury ist die Sodafabrikation aus Kryolith für England patentirt, dort aber noch nicht zur Ausführung gebracht. Auf der Londoner Ausstellung befanden sich mehrere schöne Proben einer Soda aus Kryolith, unter welchen sich besonders die in der schönen Sammlung auszeichneten, welche Herr Fr. Kunheim aus Berlin und die Herren Weber u. Comp. aus Kopenhagen ausgestellt hatten.

Kryolith ist ein Mineral, welches sich in enormen Mengen in Grönland findet und seiner Zusammensetzung nach ein Doppelfluorür von der Formel $Al_2F_3 + 3.NaF$. Wenn man ihn fein pulvert und mit Aetzkalk kocht, bildet sich unlösliches Kalkfluorür und lösliches Aetznatron, während die Thonerde theils durch den Kalk ausgefällt wird, theils durch das Alkali in Lösung bleibt. Folgende Formel zeigt die Umsetzung:

$$Al_2F_3, 3.NaF + 6\left(\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}\Big\}O_2\right) = 6CaF, 3\left(\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\Big\}O_2\right) + \begin{matrix}Al_2\\H_3\end{matrix}\Big\}O_6.$$

Leitet man dann Kohlensäure in die alkalische Thonerdelösung, so fällt die Thonerde aus und kohlensaures Natron bleibt in Lösung. Diese Lösung zur Trockne verdampft liefert eine Soda von vollkommener Reinheit und Weisse.

Wenn man die niedergeschlagene Thonerde in Schwefelsäure löst, erhält man ein völlig eisenfreies Thonerdesulfat.

In Bezug auf Kryolith ist noch zu erinnern, dass derselbe zur Darstellung des Aluminiums dient, und dass ihn die Herren Weber u. Comp. in Kopenhagen als Rohmaterial zur Darstellung von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Thonerde benutzen.

Wenn man ihn mit Schwefelsäure behandelt, so entwickelt sich Fluorwasserstoffsäure, die zur Aufschliessung von Mineralien oder zur Darstellung von Flussäure verwendet werden könnte, und Glaubersalz und schwefelsaure Thonerde bleiben in Lösung. Letztere kann als Alaun auskrystallisirt und das Glaubersalz auf gewöhnliche Weise zu Soda verarbeitet werden.

Bei folgendem Verfahren sind die Herren Weber u. Comp. und Fr. Kunheim in Berlin schliesslich stehen geblieben. Sie vermengen fein gepulverten Kryolith mit feingepulverter Kreide und calciniren das Gemenge in eisernen Gefässen und Flammenöfen, wobei sich Kohlensäure entwickelt. Dann wird die Masse mit Wasser angerührt, genau so wie bei der gewöhnlichen Art der Sodabereitung. Das Calciumfluorür bleibt ungelöst, aber es löst sich Thonerde in der Aetznatronlösung auf, welche durch einen Kohlensäurestrom entfernt werden muss.

Herr Fr. Kunheim bedient sich hierzu derselben Kohlensäure, die sich beim Glühen einer Menge von Kryolith mit Kreide entwickelt. Sie wird mit den übrigen Verbrennungsproducten durch einen kräftigen Saugapparat durch die Lösung gesogen, die man zu diesem Zweck in grosse horizontale Cylinder bringt. Nach vollendeter Operation enthält die Lösung kohlensaures Natron, welches man durch Abdampfen zur Trockne bringen oder durch Concentriren der Flüssigkeit auf gewöhnliche Weise auskrystallisiren lassen kann. Die ausgefällte Thonerde wird in Schwefelsäure gelöst und soweit abgedampft, dass sie beim Erkalten eine feste Masse bildet, welche dann das schwefelsaure Thonerdehydrat des Handels darstellt. Häufig enthält dasselbe eine kleine Menge schwefelsaures Natron.

Der Kryolith von Grönland gehört der dänischen Regierung, welche das Monopol der Ausbeutung jener Gruben den Herren Weber überlassen hat.

Die von diesen alljährlich gewonnene und ausgeführte Menge beträgt 60—70000 Centner, von denen sie selbst 20000 verbrauchen, 6000 erhalten contractmässig Kunheim u. Comp. in Berlin, und 18000 sind an ein Harburger Haus zu liefern.

XIX.
Chemische Mittheilungen.

Von

Prof. Dr. Rudolph Boettger.

(Aus der Beglückwünschungsschrift des Frankfurter physikal. Vereins zur Jubelfeier des hundertjährigen Bestehens der Dr. Joh. Chr. Senckenberg'schen Stiftung am 18. Aug. 1863.)

I.
Ueber das Vorkommen des Thalliums in salinischen Mineralwässern, insbesondere im Wasser des Nauheimer Sprudels.

Das Vorkommen des Thalliums in der Natur schien sich seither nur auf einige wenige Kupfer- und Schwefelkiese, besonders auf die in Belgien unweit Theux, Namur und Philippeville, ferner auf die von Alois (Dep. Gard) und einige in Spanien vorkommende Pyrite, desgleichen die bei Stolberg unweit Aachen vorkommenden und die aus dem Rammelsberge bei Goslar am Harze stammenden, sowie auf einige Lipari'sche Rohschwefelsorten zu beschränken, durch deren Verwendung zur Bereitung von schwefliger Säure es in Schwefelsäurefabriken spurenweis zum Theil in den sogenannten Bleikammerschlamm gelangte, zum Theil schon vorher mit anderen flüchtigen Stoffen, insbesondere mit arseniger Säure vermischt, in der unmittelbar hinter den Kies-

öfen befindlichen Vorkammer des eigentlichen Bleikammersystems als Flugstaub, in Form von schwefelsaurem Thalliumoxyd sich ablagerte. In solchem Bleikammerschlamme ward dieser Elementarstoff bekanntlich von dem Engländer Crookes auf spectralanalytischem Wege entdeckt, aber erst von dem französischen Chemiker Lamy als ein eigenthümliches *neues Metall* erkannt, von ihm in reinem Zustande dargestellt und seine chemischen und physikalischen Eigenschaften näher erforscht. Durch die Herren Prof. Kuhlmann in Lille, Dr. Hasenclever in Aachen und Hüttendirector Knocke in Oker in den Besitz ausreichender Quantitäten solchen Flugstaubes und Kammerschlammes gelangt, bestrebte ich mich, aus denselben das Thallium auf eine wo möglich recht einfache und expeditive Weise zu gewinnen. Die bis dahin von mir ermittelten und als praktisch erkannten Methoden sind bereits durch den Jahresbericht des physikalischen Vereins für das Rechnungsjahr 1861—62 (auf p. 58 u. 66) und durch wissenschaftliche Zeitschriften, unter anderen durch dies. Journ. (Bd. XC, p. 22), die Annalen der Chemie (Bd. CXXVI, p. 175 u. 266) sowie durch Dingler's polyt. Journal (Bd. CLVIII, p. 438 u. 444) vor Kurzem in die Oeffentlichkeit gelangt.

Während meiner mit wenigen Unterbrechungen seit vorigem Herbst fortgesetzten Untersuchungen über diesen Elementarstoff, zu der Vermuthung geführt, derselbe werde in der Natur sicherlich, ausser mit Eisen, Kupfer und Schwefel vergesellschaftet, auch in Begleitung noch anderer, ihm chemisch nahe stehender Stoffe angetroffen werden, ward mir vor wenigen Wochen von unserer städtischen Salzmagazin-Verwaltung der Auftrag, ein angeblich aus Nauheim stammendes, wegen seiner Benutzung zu Kältemischungen von unseren Conditoren „Eissalz" genanntes sehr zerfliessliches, schmutzig grauweiss aussehendes Salzgemisch der chemischen Analyse zu unterwerfen. Die Untersuchung dieses aus Nauheim stammenden, daselbst mit dem Namen „*Mutterlaugensalz*" bezeichneten Salzgemisches gab in der That die *Veranlassung zur Entdeckung des Thalliums*, als eines fast steten Begleiters der übrigen Alkali-

metalle, in verschiedenen *salinischen Mineralwässern*, insbesondere dem des *Nauheimer Sprudels.*

Unter dem Nauheimer Mutterlaugensalze hat man dasjenige Salzgemenge zu verstehen, welches sich aus der ihres Kochsalzgehaltes durch Verdunsten und Abdampfen beraubten Salzsoole des Sprudelwassers in der Winterkälte absondert und unter anderen besonders als „Badesalz" eine häufige Verwendung findet. Dieses Mutterlaugensalz besteht nach meiner Untersuchung, der Hauptmasse nach, aus Chlorkalium und Chlormagnesium, untermengt mit etwas Chlornatrium, und ist frei von Lithion- und Kalkerdesalzen. Dasselbe ist ausserordentlich zerfliesslich und ähnelt in seiner Zusammensetzung sehr dem in Stassfurt vorkommenden „Carnallit" und dem gleichfalls daselbst in einem mächtigen Lager erbohrten sogenannten „Abraumsalze". Da in diesen beiden letztgenannten Salzen die Anwesenheit von Cäsium und Rubidium durch Prof. O. L. Erdmann früher bereits schon constatirt worden, so war zu vermuthen, es möchten diese zwei neuen von Prof. Bunsen und Kirchhoff entdeckten Alkalimetalle auch in dem Nauheimer Mutterlaugensalze enthalten sein. In der That habe ich *dieses Salz als das wohlfeilste, ergiebigste und folglich geeignetste Material* zur Gewinnung von *Cäsium* und *Rubidium* erkannt! Beide Metalle sind in Gemeinschaft mit dem *Thallium* als Chlorverbindungen darin enthalten. Ausserdem habe ich auch im Badesalze von *Orb* (in Bayern), neben Cäsium und Rubidium, sowie im Mutterlaugensalze der Soole von *Dürrenberg* das *Thallium* angetroffen und es isolirt daraus gewonnen.

Da die Chlorplatindoppelverbindungen der genannten drei Metalle in Wasser äusserst schwer löslich sind und zwar *am schwerlöslichsten die Thalliumverbindung*, so eignet sich das schon früher von Prof. Bunsen und Kirchhoff zur Abscheidung des Rubidiums und Cäsiums empfohlene Platinchlorid auch vorzugsweise zur Fällung dieser genannten drei Metalle aus den betreffenden Rohmaterialien.

Da ferner das Chlorthallium in Alkohol unlöslich ist, so lässt sich, wenn einem darum zu thun ist, dasselbe vorzugsweise und in *einem* etwas grösseren Verhältniss als

solches bei gleichzeitiger Mitfällung von Chlorcäsium und Chlorrubidium der Fall sein würde, aus dem Nauheimer Mutterlaugensalze abzuscheiden, diess auf die Art bewerkstelligen, dass man genanntes Salz ein paar Mal mit 80proc. Alkohol auskocht, das rückständige völlig wieder getrocknete Salz in etwa der doppelten Menge destillirten Wassers in der Siedhitze auflöst, die Flüssigkeit filtrirt und zu dem *völlig erkalteten* Filtrate eine *unzureichende* Menge Platinchloridlösung fügt. Kocht man den dadurch entstehenden hellgelben Niederschlag mit ganz wenig (etwa seinem dreifachen Volumen) destillirten Wassers nur einige wenige Male (6 bis 8 Mal) aus, dann resultirt eine aus wenig Kalium- und verhältnissmässig viel Thallium-Platinchlorid bestehende Doppelverbindung, während aus der *alkoholischen* Abkochung des Mutterlaugensalzes bei gleicher Behandlung nur Cäsium- und Rubidiumplatinchlorid, *frei von Thallium*, abgeschieden wird. Die Ausbeute von Platindoppelsalzen der genannten Metalle in dem Nauheimer Rohmateriale ist so bedeutend, dass man aus einem einzigen Pfunde desselben im Durchschnitt 51 Gran *thalliumhaltiges* Kaliumplatinchlorid und 2 Drachmen 9 Gran *thalliumfreies* (nur durch wenig Kalium verunreinigtes) Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid, in Summa folglich 3 *Drachmen* der Platindoppelsalzverbindungen erhält.

Um aus thalliumhaltigen Rubidium- und Cäsium-Platindoppelsalzen das Thallium allein, und zwar als Sulfid, abzuscheiden, braucht man dieselben nur mit einer verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron in der Siedhitze zu behandeln. Sie werden dadurch schnell und vollständig gelöst. Fügt man zu einer solchen Lösung eine hinreichende Quantität Cyankalium, und fährt mit dem Kochen noch einige Minuten lang fort, dann scheidet sich unter gleichzeitiger Bildung eines Gemisches von Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Platincyanür, sämmtliches Thallium als unlösliches schwarzes Sulfid ab.

Will man, mit *Umgehung* der Bildung von schwerlöslichen *Chlorplatindoppelsalzen*, das Thallium im Nauheimer Mutterlaugensalze *allein* abscheiden, so lässt sich diess auf die Weise bewerkstelligen, dass man das fragliche, am *besten* zuvor erst mit Alkohol ausgekochte und wieder ge-

ocknete Salz mit einer nicht allzu concentrirten Lösung
on *Oxalsäure* einige Zeit lang in der Siedhitze behandelt,
as Decoct filtrirt, dasselbe dann bis zur *stark vorwaltenden*
lkalischen Reaction mit kohlensaurem Natron versetzt und
chliesslich einen Strom gewaschenes Schwefelwasserstoff-
as hindurchleitet. Das Thallium scheidet sich dann (be-
onders leicht beim *Erhitzen* der Flüssigkeit) als Sulfid ab,
nd kann, selbst in der allergeringsten Menge, auf spectral-
nalytischem Wege sogleich deutlich erkannt, oder bei An-
äufung einer etwas grösseren Quantität, auf bekannte
Veise durch Umwandlung in die schwefelsaure Verbindung
nd Reduction dieser mittelst Zink, in rein metallischem
ustande hergestellt werden.

Bisher war man im Zweifel, welcher Platz dem Thal-
um im chemischen Systeme möchte anzuweisen sein, da
asselbe zufolge seiner Eigenschaften theils den Alkali-
etallen sich näherte, theils seines grossen specifischen Ge-
ichtes wegen dem Blei nahe stehend, zu den sogenannten
chwermetallen zu gehören schien. Aus seinem von mir
tdeckten, allem Anscheine nach sehr häufigen Vorkommen
salinischen Mineralwässern und zwar meist in Begleitung
r übrigen Alkalimetalle, nämlich des Cäsiums, Rubidiums,
aliums und Natriums, ferner aus der Eigenschaft, an der
ıft sowohl wie unter Wasser *sich ausserordentlich leicht zu*
ydiren, und der Eigenschaft seines Oxydes, *leichtlöslich* und
rk ätzend wie die Oxyde der übrigen Alkalimetalle zu
in, sowie, dass die wässrige Lösung des kohlensauren
lzes, ähnlich der des Kalis und Natrons, *alkalisch* reagirt,
ss ferner seine phosphorsaure Verbindung *in Wasser löslich*
t und sein Sulfat mit der schwefelsauren Thonerde *einen*
taëdrisch krystallisirenden Alaun erzeugt, — alles dieses
irfte wohl die Annahme, das Thallium möchte jedenfalls
ı der Classe der Alkalimetalle zu zählen sein als voll-
ommen gerechtfertigt erscheinen lassen.

Da man sich zur leichten Abscheidung des Rubidiums
nd Cäsiums aus den Mutterlaugen und Mutterlaugensalzen
linischer Wässer, sowie gewisser Lepidolithe, wegen der
chwerlöslichkeit ihrer Platindoppelsalzverbindungen, mit
Vortheil nur des verhältnissmässig kostbaren Chlorplatins

bedienen kann, und diess meist nur mit einer nicht gar unbedeutenden Quantität durchzuführen ist, so glaube ich, dürfte schliesslich noch die Mittheilung des von mir seither befolgten Verfahrens, aus Platinblech und Platinabfällen aller Art, unter grosser Ersparung an Säuren, und in kürzester Zeit, eine reine Chlorplatinverbindung zu erzielen, sowie aus den platinhaltigen Abwaschwässern jede Spur Platin in Gestalt von fein zertheiltem Platinschwarz wieder zu gewinnen, hier ganz an seinem Platze sein.

Um verarbeitetes Platin, sei es in Blech- oder Drahtform, in Königswasser aufzulösen, bedarf es, selbst bei der Inangriffnahme ganz geringer Quantitäten, bekanntlich einer verhältnissmässig grossen Menge starker Säuren und eines nicht unbeträchtlichen Zeitaufwandes, nicht zu gedenken des dabei massenhaften Auftretens lästiger Säuredämpfe. Man erleichtert sich diese unangenehme Operation ausserordentlich und vollzieht dieselbe in kürzester Zeit auf die Art, dass man die aufzulösenden Platinabfälle mit dem dreifachen Gewicht metallischen Bleis in einem kleinen aus gedrücktem dünnen Eisenblech bestehenden Schmelztiegel über einer gewöhnlichen Gaslampe oder einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug in Fluss bringt, eine Operation, die schon bei der Schmelztemperatur des Bleis ausserodentlich leicht von statten geht. Den geschmolzenen überaus spröden Regulus verwandelt man hierauf durch Zerstossen in einem eisernen Mörser in ein ganz feines, zartes Pulver, digerirt dasselbe zur möglichsten Entfernung des Bleis mit Salpetersäure, und löst dann das dabei resultirende gehörig mit Wasser ausgesüsste feine grauschwarze Pulver (dem durch die Behandlung mit Salpetersäure, wie lange diese auch andauern mag, nie sein Bleigehalt gänzlich entzogen werden kann), in der Wärme in Königswasser auf, was äusserst schnell und mit sehr wenig Säure zu bewerkstelligen ist. Die Chlorblei enthaltende Auflösung wird hierauf vorsichtig abgedampft, in Wasser aufgelöst, filtrirt und das Filtrat mit einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron in der Kälte versetzt und die Flüssigkeit dann durch Filtration von dem sich hierbei ausscheidenden kohlensauren Blei getrennt. Das schön gelbroth gefärbte Filtrat, aus *Natrium-*

platinchlorür bestehend, kann als solches mit Vortheil, statt der einfachen Chlorplatinlösung, als Fällungsmittel des Rubidiums, Cäsiums und Thalliums in der vorhin erwähnten Weise direct benutzt werden.

Ist einem darum zu thun, aus diesem Natriumplatinchlorid oder aus den bei der Gewinnung von Rubidium und Cäsium in nicht unbedeutender Menge auftretenden platinhaltigen Abwaschwässern sowie aus den darin sich absetzenden schwerlöslichen gelben Platindoppelsalzen, jede Spur Platin wieder zu gewinnen, dann empfehle ich, statt der Reduction derselben mittelst Zinks, sich folgenden Verfahrens zu bedienen, wonach man ein ungemein zartes, lockeres *Platinschwarz* gewinnt, das durch Behandlung mit einer ganz geringen Menge Königswasser in der kürzesten Zeit in reines Platinchlorid übergeführt werden kann. Man versetzt zu dem Ende obige Natriumplatinchloridlösung oder die erwähnten platinhaltigen Abwaschwässer nebst den darin abgesetzten gelben Niederschlägen *mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natron*, fügt eine entsprechende Menge gewöhnlichen im Handel vorkommenden *Stärkezucker* (bekanntlich eines der kräftigsten Reductionsmittel) hinzu und kocht dann das Ganze so lange unter fortwährendem Umrühren, bis die Flüssigkeitsmasse eine sammetschwarze Farbe angenommen. Hierauf übersättigt man dieselbe zur besseren Abscheidung des äusserst lockeren in der Flüssigkeit suspendirten Platinschwarzes mit verdünnter Schwefelsäure, erhitzt noch einige Zeit und süsst dann das nunmehr schnell zu Boden fallende Platin mit Wasser gehörig aus.

II.

Ueber eine einfache Methode der Gewinnung von Thallium aus dem Flugstaube der mit Schwefelkies arbeitenden Schwefelsäurefabriken und einige neu entdeckte Eigenschaften und Verbindungen dieses Metalls.

Seit der Veröffentlichung der in vorhergehendem Aufsatze erwähnten Darstellungsmethoden des Thalliums aus dem

Bleikammerschlamme und Flugstaube einiger mit Schwefelkies arbeitenden Schwefelsäurefabriken, bin ich mehrfach bemüht gewesen, noch einfachere Verfahrungsweisen der Gewinnung dieses interessanten Elementarstoffes ausfindig zu machen, durch die es namentlich möchte möglich werden, *jede Spur* dieses immerhin verhältnissmässig doch nur in sehr geringer Menge in jenen Rohmaterialien vorkommenden Metalles zu gewinnen. Durch eine von mir jüngst entdeckte höhere Schwefelungsstufe des Thalliums als das von Lamy und Crookes beschriebene *grauschwarze* Thalliumsulfid, die sich insbesondere durch ihre gänzliche Unveränderlichkeit an der Luft und ihre Unlöslichkeit in Wasser so wie ihre ausserordentliche Schwerlöslichkeit in Säuren vor jenem so leicht sich zersetzenden Sulfide auszeichnet, ist es mir gelungen, selbst die allerkleinste Spur Thallium dem genannten Flugstaube mit Leichtigkeit zu entziehen.

Der zu diesen Versuchen von mir benutzte Flugstaub stammte aus der der Actiengesellschaft „Rhenania“ unweit Stollberg bei Aachen gehörenden grösstentheils nur Pyrite von Theux verarbeitenden Schwefelsäurefabrik, und war mir durch die Liberalität des Herrn Dr. Hasenclever in Aachen, des Generaldirectors jener Gesellschaft, in einer bedeutenden Quantität übermittelt worden. Dieser Flugstaub aus einer unmittelbar hinter dem Kiesofen jener Fabrik angelegten Vorkammer entnommen, besteht seiner Hauptmasse nach aus zum Theil festen, zum Theil lockeren Stücken schwefelsauren Eisenoxyds, ferner aus schwefelsaurem Zinkoxyd, arseniger und Arseniksäure, einer namhaften Menge mechanisch beigemischter Sand-, Kohlen- und Kiespartikel und Spuren von schwefelsaurem Thalliumoxyd. Letzteres bildet aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem schwefelsauren Eisenoxyde in diesem Flugstaube eine Art von Doppelsalz. Ueberhaupt scheint das Thalliumoxyd eine grosse Verwandtschaft zum Eisenoxyde zu haben und hält es, falls man genannten Flugstaub mit Wasser auskocht und die Auflösung dann durch kohlensaures Natron übersättigt, äusserst schwer, dem dadurch sich abscheidenden blassgelben, aus Eisenoxydhydrat und kohlensaurem

nkoxyd bestehenden stets aber auch noch etwas Thallium-
yd enthaltenden Niederschlage, das Thallium bis auf die
zte Spur zu entzieheu.

In dem bekannten Verhalten des unterschwefligsauren
strons zu gewissen sauer reagirenden oder absichtlich an-
säuerten Metallsalzen, z. B. den Antimonoxydsalzen, den
seniksauren und arsenigsauren Salzen, den Kupfersalzen
s. w. glaubte ich ein einfaches Mittel zu finden, aus der
uren Auflösung genannten Flugstaubes bei Hinzufügung
m unterschwefligsaurem Natron (da dieses Salz die Eisen-
d Zinksalze nicht zu fällen, respective in Sulfide über-
führen vermag) alles darin enthaltene Thallium möglicher-
eise als Schwefelmetall abzuscheiden. Meine Vermuthung
nd ich bei näherer Prüfung auf das vollständigste bestä-
gt. Kocht man nämlich den in einem eisernen Mörser
f das feinste zerriebenen Flugstaub mit circa der 4- bis
achen Gewichtsmenge destillirten Wassers gehörig aus
d fügt dann zu der klar filtrirten und wiederum zum
eden gebrachten Flüssigkeit so lange kleine Portionen
ner concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron
s die dadurch vorübergehend sich dunkel violett färbende
lüssigkeit vollkommen wasserhell und ungefärbt erscheint
. h. bis alles Eisenoxydsalz in das Oxydulsalz übergeführt
t), so giebt sich in wenig Augenblicken in der Gesammt-
asse eine Trübung, respective Gelbfärbung zu erkennen,
ie bei dann noch fernerem Zusatz von unterschwefligsau-
m Natron und fortgesetztem Erhitzen in einer ziemlich
assenhaften Abscheidung eines ungemein flockigen, sich
icht ablagernden mennigfarbenen Niederschlages ihr Ende
reicht. Sollte dieser Niederschlag bei fernerem Zusetzen
on unterschwefligsaurem Natron anfangen, wiederum eine
ehr schwefelgelbe Farbennüance anzunehmen, so hat man
it dem Hinzufügen von unterschwefligsaurem Natron auf-
uhören; indess dürfte es immerhin gut sein, eher etwas zu
iel als zu wenig von diesem Salze hinzuzusetzen, um
cher zu sein, alles Thallium an Schwefel gebunden, aus-
efällt zu haben. Der mennigfarbene Niederschlag besteht,
einen Untersuchungen zufolge, zum Theil aus einer hö-
eren Schwefelungsstufe des Thalliums, aus Schwefelarsenik,

und mehr oder weniger mechanisch beigemischtem fein zertheilten Schwefel. Süsst man diesen vorher durch blosses Decantiren schon grösstentheils seiner anhängenden Flüssigkeit und der chemisch beigemischten Schwefelmilch beraubten Niederschlag auf einem Papierfilter durch anhaltendes Aufgiessen heissen Wassers gehörig aus, und behandelt ihn dann in der Siedhitze mit einer concentrirten Lösung von Aetznatron oder gewöhnlichem käuflichen Cyankalium so lange, bis er eine rein grauschwarze Farbe angenommen, d. h. bis aller freie Schwefel und sämmtliches Schwefelarsenik gelöst, und er in die niedere Schwefelungsstufe, in das *bekannte* Sulfid übergeführt ist, dann hat man, nach dessen gehörigem Auswaschen, das Thallium in einer Form, in welcher es sich durch verdünnte, mit etwas Salpetersäure versetzte Schwefelsäure leicht in das lösliche Sulfat verwandeln lässt, aus dem es dann durch Zink auf bekannte Weise in rein metallischem Zustand übergeführt werden kann. Dieses mennigfarbene, dem sogenannten Antimonzinnober in vieler Hinsicht gleichende Sulfid des Thalliums sieht man auch fast allemal, jedoch stets nur auf ganz kurze Augenblicke, entstehen, wenn man das bekannte grauschwarze Sulfid mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt. In reinem an der Luft sich nicht oxydirenden Zustande erhält man es jedoch nur durch Behandlung eines sauren Thalliumoxydsalzes mit einer unzureichenden Menge unterschwefligsauren Natrons.

Die hier mitgetheilte Gewinnungsweise des Thalliums aus dem Flugstaube der mit Schwefelkies arbeitenden Schwefelsäurefabriken lässt, was die Leichtigkeit der Ausführung sowie die zu erzielende reichliche Ausbeute an reinem Metall anlangt, nichts zu wünschen übrig, verdient daher vor allen bisher bekannten, selbst den von mir früher empfohlenen Verfahrungsarten unbedingt den Vorzug. Indess darf ich nicht unerwähnt lassen, dass es mir auch noch nach einer anderweiten, gleichfalls sehr gute Resultate gebenden Methode gelungen ist, den mehrgenannten Flugstaub seines Thalliumgehaltes zu berauben. Versetzt man nämlich den zuvor in der Siedhitze mit einer hinreichenden Quantität *schwefliger Säure* behandelten und hierauf wiederum

vollkommen erkalteten und filtrirten wässrigen Auszug des Flugstaubes gerade nur so lange mit einer Auflösung von *Jodkalium*, als man einen gelben Niederschlag (ausserordentlich schwerlösliches Jodthallium) sich abscheiden sieht, süsst diesen gehörig aus, vertheilt ihn hierauf in mit etwas Aetzkali versetztem Wasser und leitet durch dieses dann einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so erfolgt auch hier die Abscheidung sämmtlichen Thalliums in der Form des bekannten grauschwarzen Sulfids.

Da schliesslich auch die Wahrnehmung einiger neuen, kürzlich gleichfalls von mir ermittelten Eigenschaften des metallischen Thalliums einiges Interesse gewähren dürfte, so ermangele ich nicht, obwohl meine Untersuchungen darüber noch nicht zum Abschluss gelangt sind, derselben doch schon jetzt in der Kürze hier Erwähnung zu thun.

Bekanntlich gleicht das Thallium, hinsichtlich seiner leichten Oxydirbarkeit, den übrigen Alkalimetallen in hohem Grade, so zwar, als es sich sowohl an der Luft wie im gewöhnlichen lufthaltigen destillirten Wasser fast augenblicklich oxydirt. Da mir nun daran gelegen war, eine Flüssigkeit ausfindig zu machen, in welcher das reine Metall, ohne sich mit der Flüssigkeit zu verbinden oder darin sich zu oxydiren und sich überhaupt zu verändern, ohne allen Gewichtsverlust sich möchte aufbewahren lassen, so brachte ich dünne Blechstreifen dieses Metalls mit den verschiedenartigsten, sowohl sauerstofffreien wie sauerstoffhaltigen völlig neutral reagirenden Flüssigkeiten unter Abschluss der Luft in Berührung, habe aber bis jetzt keine einzige ausfindig machen können, in welcher das Metall nicht partiell an Gewicht verloren hätte, respective von der Flüssigkeit mehr oder weniger angegriffen worden wäre, so dass in allen Fällen durch geeignete Reagentien, insbesondere durch Jodkaliumlösung, dieses so ausserordentlich empfindliche Reagens, ferner durch Schwefelammonium u. s. w. darin die Anwesenheit einer Thalliumverbindung unzweifelhaft constatirt werden konnte. In rectificirtem *Steinöle* überzieht sich das Metall sehr schnell, ganz ähnlich wie längere Zeit unter demselben Oele aufbewahrtes Kalium, mit einer schmutzigen dunkelfarbigen Hülle; in chemisch reinem *Ben-*

zol findet in kurzer Zeit eine schwache Trübung desselben sowie ein Schwarzanlaufen des Metalles statt; in *Chloroform* sondert sich in einiger Zeit ein schmutzig graugelber feiner Niederschlag ab, während das Metall missfarbig anläuft; *absoluter Alkohol* nur auf wenige Augenblicke mit dem Metalle in Contact gebracht, giebt bei Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumlösung eine sehr augenfällige Thalliumreaction; ähnlich verhält sich das *Methyloxydhydrat.* In völlig neutralem alkoholfreien *Essigäther* wird das Metall in kurzer Zeit angegriffen und auf seiner ganzen Oberfläche durch Hervortreten eines krystallinischen Gefüges stark moirirt, während der Essigäther nach wie vor vollkommen wasserhell bleibt, aber auf Thallium stark reagirt. Am auffallendsten ist indess das Verhalten des metallischen Thalliums zu reinem *absoluten Aether.* Bringt man einen dünn gewalzten, mit Fliesspapier ganz blank geputzten Streifen Thallium in ein mit jenem Aether gefülltes Cylinderglas, *so sieht man fast augenblicklich darin eine starke Trübung entstehen, es sondert sich beim Verschliessen und hierauf erfolgendem Schütteln des Cylinderglases ein schmutzig gelbgraues fein krystallisirtes Pulver ab;* setzt man dieses Schütteln längere Zeit fort, so gewinnt man mit Leichtigkeit nicht unbedeutende Quantitäten solchen Absatzes, mit dessen näherer Untersuchung ich in diesem Augenblicke noch beschäftigt bin.

III.
Ueber die vortheilhafteste Bereitungsweise verschiedener mangansaurer Salze.

Es existiren zwar mehrere im Ganzen genommen recht genügende Resultate gebende Vorschriften über Bereitung von mangansauren und übermangansauren Salzen, z. B. die von Gregory, Wöhler und anderen, indess hat mir bei sorgfältiger Prüfung derselben es scheinen wollen, als ob man bei etwas abgeänderten Gewichtsverhältnissen bezüglich der zur Anwendung kommenden Rohmaterialien, die Ausbeute an den in Rede stehenden Salzen noch um ein Beträchtliches steigern könne. Da überdiess auch die Befolgung und genaue Innehaltung gewisser, auf den ersten

Anblick zwar ganz unwesentlich scheinender, immerhin aber als sehr beachtenswerth von mir erkannter Handgriffe und Momente einen nicht unbedeutenden Einfluss auf das Endergebniss auszuüben vermögen, und solche Dinge bisher eigentlich mehr vorausgesetzt als genau beschrieben wurden, so dürfte, zumal da das übermangansaure Kali in der neuesten Zeit nicht bloss von den Chemikern und Industriellen zu maasanalytischen Versuchen, sondern auch zu medicinischen Zwecken, desgleichen zum Desinficiren von Flüssigkeiten mancherlei Art eine sehr ausgedehnte Anwendung gefunden, es als gerechtfertigt erscheinen, meine Erfahrungen in Bezug auf die vortheilhafteste Bereitungnweise, besonders dieses letzteren Salzes, in die Oeffentlichkeit gelangen zu lassen. Bereits habe ich zwar schon in einer der Sectionssitzungen für Chemie zur Zeit der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Königsberg meine diesen Gegenstand betreffenden Erfahrungen ausführlich zur Sprache gebracht, aber ausser einer in dem nicht Jedermann eben zugänglichen amtlichen Berichte genannter Versammlung erschienenen kurzen Notiz und einem von Dr. Lewinstein verfassten und in der gemeinschaftlich mit Dr. E. Erlenmeyer herausgegebenen Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Jahrg. III (1860) auf Seite 719 mitgetheilten kurzen Referate, ist seitdem nichts weiter über diesen Gegenstand von mir publicirt worden.

Was zunächst die vortheilhafteste Bereitungsweise und Gewinnung des übermangansauren *Kalis* anlangt, so dürfte folgendermaassen dabei zu verfahren sein. Handelt es sich um die Darstellung von nur kleinen Mengen, z. B. von einigen Unzen, so thut man gut, als Schmelzgefäss sich eines kleinen dünnwandigen aus Eisenblech gedrückten Tiegels und als Wärmequelle eines Bunsen'schen Leuchtgasgebläses zu bedienen. Zu dem Ende bringt man in dem erwähnten Schmelztiegel ein Gemenge von 2 Gewichtstheilen Kalihydrat und 1 Gewichtstheil chlorsauren Kali in Fluss; ist diess geschehen, so nimmt man das Schmelzgefäss vom Feuer, rührt in die geschmolzene Salzmasse, unter Mitanwendung eines eisernen Spatels, nach und nach und mit der Vorsicht, dass da gleichzeitig ein

Entwickelung von Sauerstoffgas stattfindet, dadurch nichts von dem Inhalte des Tiegels verloren geht, zwei Gewichtstheile *fein gesiebten* Braunstein, mengt das Ganze recht innig (wobei darauf zu sehen ist, dass der Tiegel nur bis etwa zur Hälfte mit genannten Ingredienzen gespeist werde), bringt hierauf den Tiegel von Neuem in die Flamme und erhitzt dann, unter stetem Umrühren und Durchkneten, den Inhalt desselben so lange, bis er vollkommen trocken und hart erscheint und die Tiegelwände *einige Zeit hindurch in dunkler Rothgluth* gestanden. Nach beendetem Glühprocess entleert man durch mässiges Klopfen mit einem Hammer an die Aussenwände des Tiegels dessen Inhalt, zerstösst diesen in einen eisernen Mörser gröblich und überschüttet ihn in einer geräumigen Porcellanschale mit einer so grossen Menge destillirten Wassers, dass nach anhaltendem Kochen und Wiedererkalten der Flüssigkeit, daraus keine Salzkrystalle sich abscheiden. Hätte man beispielsweise *4 Unzen Kalihydrat*, 2 *Unzen chlorsaures Kali und 4 Unzen Braunstein* in Arbeit genommen, so wäre 5 *Pfund Wasser* (d. h. auf je 1 Gewichtstheil chlorsauren Kalis 40 Gewichtstheile Wasser) die passendste Menge. Die ganze Masse wird hierauf, unter fortwährendem Umrühren, ins Sieden gebracht und ein kräftiger Strom kohlensauren Gases *so lange* hindurch geleitet, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf weisses Fliesspapier gebracht, auf diesem einen *rothen*, *von keiner grünen Randeinfassung mehr umgebenen und schnell in eine braungelbe Farbennüance übergehenden Fleck erzeugt.* Erscheint der Fleck noch mit einer *grünen Randzone* umgeben, so hat man mit dem Einleiten von Kohlensäure noch so lange fortzufahren bis diess nicht mehr stattfindet. Ist letzterer Zeitpunkt eingetreten, d. h. ist alles mangansaure Salz in übermangansaures übergeführt, dann lässt man den prachtvoll roth gefärbten Inhalt der Schale ruhig *erkalten*, giesst nach einiger Zeit, durch blosses Neigen der Schale, etwa ⅘ der Flüssigkeit in ein anderes reines Porcellangefäss, während man den mit Mangansuperoxydhydrat vermischten Rest auf einen Glastrichter schüttet, dessen Hals *locker mit* Schiesswolle (durch welche Filtrirsubstanz das *sonst so leicht sich* zersetzende übermangansaure Salz un-

verändert bleibt) verstopft ist. Man dampft dann die gesammte Flüssigkeitsmasse so weit ab, dass ein mit einem Rührstabe herausgenommener und auf eine kalte Porcellanplatte fallen gelassener Tropfen schnell eine Krystallausscheidung zu erkennen giebt, stellt die Abdampfschale auf einen schlechten Wärmeleiter (einen Strohkranz), bedeckt sie mit einer Holzplatte und hat dann die Freude, schon innerhalb 12 bis 14 Stunden den grössten Theil des übermangansauren Kalis in reinen nicht selten liniendicken und oft mehrere Zoll langen Krystallen angeschossen zu erhalten. Durch ferneres Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man noch einen kleinen Rest des Salzes in minder grossen Krystallen. Auf diese Weise erzielt man aus 4 Unzen Braunstein im Durchschnitt 1 Unze 2¼ Drachmen reines übermangansaures Kali, d. h. reichlich 32 p.C., eine Menge, die ich bei noch so genauer Befolgung anderer Gewinnungsweisen nie habe erhalten können.

Da sich die *übermangansauren* Salze der *Alkalien* und *Erden* bekanntlich nie *direct* durch einen einfachen Glühprocess (geschehe diess nun mit salpetersauren oder mit chlorsauren Salzen), sondern stets nur *indirect* aus *mangansauren* Salzen darstellen lassen, so richtete ich meine Aufmerksamkeit in dieser Beziehung noch auf die Ermittelung einer einfachen Darstellungsweise von übermangansaurem Baryt und übermangansaurem Ammoniak. Auf folgende Weise ist mir diess vortrefflich gelungen.

Eine durch Glühen von salpetersaurem Baryt und Braunstein oder eine durch Zusammenschmelzen von chlorsaurem Kali, Barythydrat und Braunstein erhaltene Masse lässt sich bekanntlich nur äusserst schwierig durch Kochen mit Wasser und Einleiten von Kohlensäure in übermangansauren Baryt überführen. Löst man dagegen die durch Zusammenschmelzen von 2 Gewichtstheilen Kalihydrat und 1 Gewichtstheil Braunstein resultirende schwärzlich grüne, grösstentheils aus mangansaurem Kali bestehende Masse in Wasser auf, filtrirt die Lösung durch Schiesswolle und versetzt sie hierauf so lange mit einer Auflösung von Chlorbaryum, bis die *grüne Farbe* der Lösung verschwunden, dann *sieht man einen schön* violettblauen Niederschlag ent-

stehen, der sich (auf einem Papierfilter mit kaltem destillirten Wasser gehörig, d. h. so lange ausgesüsst, bis das ablaufende Wasser eben anfangen will sich durch den Zutritt der Kohlensäure der atmosphärischen Luft schwach rosaroth zu färben) als ganz reiner mangansaurer Baryt zu erkennen giebt. Auch durch anhaltendes Kochen einer Auflösung von übermangansaurem Kali mit kohlensäurefreiem Barythydrat gewinnt man auf einem etwas kostspieligeren Wege reinen mangansauren Baryt. Ueberschüttet man nun den so auf die eine oder andere Weise auf sogenanntem nassen Wege erzeugten mangansauren Baryt in einer Porcellanschale mit einer reichlichen Menge destillirten Wassers, bringt dieses ins Sieden und leitet dann, unter fortwährendem Umrühren, so lange einen kräftigen Strom kohlensauren Gases hinein, bis dasselbe eine stark gesättigte intensive Purpurfarbe angenommen, dann hat man eine Lösung von reinem übermangansauren Baryt. Trennt man dieselbe im erkalteten Zustande durch Filtration mittelst Schiesswolle von dem vielleicht noch nicht völlig erschöpften Rückstande, behandelt diesen letzteren von Neuem und überhaupt so oft auf gleiche Weise mit Wasser und Kohlensäure in der Siedhitze, bis aller mangansaure Baryt in das übermangansaure Salz übergeführt ist, so lässt sich durch längeres Aufbewahren der purpurfarbenen Flüssigkeit über Schwefelsäure in dem Exsiccator, das Salz in grossen Krystallen gewinnen.

Da die Gewinnung des übermangansauren Baryts, wie wir gesehen haben, mit so grosser Leichtigkeit auszuführen ist, dasselbe auch lange nicht so theuer zu stehen kommt als das übermangansaure Silberoxyd, so wird man sich in allen den Fällen, wo man übermangansaurer Salze benöthigt ist, stets dieses *Barytsalzes* statt des ohnediess so leicht sich zersetzenden Silbersalzes mit überwiegendem Vortheile bedienen können. Selbstverständlich werden dann natürlich hier nur in Wasser lösliche *schwefelsaure* Salze statt Chlorverbindungen zur Zerlegung in Anwendung zu bringen sein. Zerlegt man z. B. eine Auflösung von übermangansaurem Baryt durch eine entsprechende Menge schwefelsauren Ammoniaks, so erhält man mit Leichtigkeit beim

Abdampfen der durch Filtration mittelst Schiesswolle von dem gebildeten schwefelsauren Baryt getrennten Flüssigkeit wohlausgebildete Krystalle von übermangansaurem Ammoniak, und zwar von derselben Gestalt und Grösse wie das entsprechende Kalisalz. Das übermangansaure Ammoniak lässt sich übrigens auch noch durch Zerlegung von übermangansaurem Kali und Chlorammonium darstellen. Versetzt man nämlich eine Auflösung des genannten übermangansauren Salzes mit einem Ueberschuss von Salmiak, dampft das Ganze bis zur gehörigen Krystallisation ab, so erhält man das übermangansaure Ammoniak gleichfalls leicht in schön ausgebildeten Krystallen, während Chlorkalium in der Mutterlauge zurückbleibt. Um das Salz chemisch rein zu haben, braucht man es nur ein einziges Mal umzukrystallisiren.

IV.

Ueber das Verhalten der Schwefelsäure zu übermangansaurem Kali und das Verhalten dieser beiden gemeinsam zu verschiedenen anderen Stoffen.

In der im vorhergehenden Aufsatze erwähnten Sectionssitzung für Chemie zur Zeit der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Königsberg (im Jahr 1860) habe ich gelegentlich einer Mittheilung über neu entdeckte Bereitungsweisen verschiedener mangansaurer und übermangansaurer Salze auch eines sehr auffallenden Verhaltens der concentrirten Schwefelsäure zu pulverisirtem staubtrocknen übermangansauren Kali, sowie des Verhaltens dieses Gemisches zu verschiedenen anderen Stoffen ausführlich gedacht. Da aber auch hierüber dürftige Auszüge und Bruchstücke, grösstentheils dem amtlichen Berichte jener Versammlung oder mündlichen Ueberlieferungen entnommen, in wissenschaftliche Journale übergegangen sind, so schmeichle ich mir, dass eine etwas ausführlichere Besprechung dieser bereits schon vor Jahren von mir gemachten Beobachtungen selbst jetzt noch hier nicht ganz unwillkommen sein dürfte.

Mengt man in einem Porcellanschälchen etwa mittelst eines Glasstabes 2 Gewichtstheile vollkommen staubtrockenes gepulvertes übermangansaures Kali mit 3 Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrat bei mittlerer Temperatur, so erhält man ein Gemisch, welches in einer mit einem Glasstöpfen versehenen weiten Glasflasche aufbewahrt, in steter Zersetzung begriffen, wochenlang, in Folge der Zerlegung entstandener Uebermangansäure, *Sauerstoffgas*, und zwar in der bekannten Modification von *Ozon* aushaucht, ich nannte desshalb ein solches Gemisch: „*eine neue perpetuirliche Ozonquelle*", wies (und zwar 2 Jahre früher als eine von Prof. Schönbein gemachte ähnliche Beobachtung anfing „als eine neue Entdeckung" die Runde durch wissenschaftliche Journale zu machen) nach, wie dieses Gemisch in einem hohen und zwar weit höheren Grade als ein Gemisch von doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure geeignet sei, die allereinfachsten Oxydationserscheinungen mit anderen Stoffen zu Wege zu bringen. Es sei mir vergönnt, diese Stoffe und die bei ihrer Aufeinanderwirkung mit jenem Gemisch auftretenden Erscheinungen hier etwas näher zu detailliren. Das Gemisch von Schwefelsäurehydrat und übermangansaurem Kali (desgleichen eine Auflösung von 1 Gewichtstheil übermangansaurem Kali in 2 Th. Schwefelsäurehydrat) besitzt in einem so ausserordentlich hohen Grade oxydirende Eigenschaften, dass schon beim blossen Contact desselben mit einer grossen Anzahl von Stoffen, insbesondere mit ätherischen Oelen, bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur *die heftigsten Explosionen meist unter Entflammung jener Stoffe* eintreten, und zwar besonders leicht, wenn man etwa 10 bis 12 Tropfen solcher Oele in ein Porcellanschälchen bringt und sie dann mit so viel von obigem Gemisch berührt, als an dem Ende eines in dasselbe eingetauchten Platinstäbchens hängen bleibt.

Folgende Oele verursachen bei der Berührung mit genanntem Gemenge *Explosionen:* Thymianöl, Muskatblüthenöl, rectificirtes Terpentinöl, Spiköl, Zimmtcassiaöl, Dostenöl, Rautenöl, Cubebenöl, Citronenöl.

Mit folgenden Oelen erfolgt meist nur, besonders wenn ein wenig davon auf Fliesspapier getröpfelt und dann mit

dem Gemisch berührt wird eine *Entzündung ohne Explosion* (obwohl auch hin und wieder durch zur Zeit noch nicht ermittelte Umstände Explosionen eintreten können, weshalb diese Versuche stets nur mit der grössten Vorsicht anzustellen sind): Rosmarinöl, Lavendelöl, Gewürznelkenöl unter schwachem Prasseln, Rosenöl, Geraniumöl, Gaultheriaöl, Kümmelöl, Cajeputöl, ätherisches Bittermandelöl, rectificirtes Steinöl.

Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol, Elaylchlorür, Schwefelkohlenstoff entzünden sich *blitzschnell und ohne Explosion.*

Trocknes Fliesspapier fängt an zu glimmen unter Ausstossung von rothen Dämpfen; Baumwolle entzündet sich, Schiesswolle dagegen und Schiesspulver entzünden sich nicht.

Reibt man staubtrocknes übermangansaures Kali mit trockner Gallussäure in einem Porcellanmörser zusammen, so erfolgt eine Entzündung unter Funkensprühen; mit Tannin zusammengerieben erfolgt eine Entzündung meist mit Flamme.

Bringt man das mehrgenannte Gemisch in ein auf einem Teller stehendes Porcellanschälchen, fügt dann mittelst einer Pipette 2 bis 3 Tropfen Wasser dazu und überstülpt dann schnell das Schälchen mit einer hohen Glasglocke, so sieht man prächtig rothgefärbte Dämpfe (fein zertheilte Uebermangansäure mit Ozon untermischt) emporsteigen und theilweise an den Innenwänden der Glasglocke sich zu rothen Tröpfchen verdichten.

V.

Ueber die Darstellung eines ausgezeichnet schönen wasserfreien Kupferoxyduls auf sogenanntem nassen Wege.

Ein ausgezeichnet schönes, prachtvoll roth aussehendes, wasserfreies Kupferoxydul, das sich weder beim Aussüssen, noch auch *nachher in seinem* trocknen Zustande zersetzt, *gewinnt man, meinen* neuesten Beobachtungen zufolge, auf

nachstehende Weise: 1 Unze Kupfervitriol, 1½ Unze sogenanntes Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron), 2 Unzen weissen *Rohrzucker* überschütte man in einer Porcellanschale mit 12 Unzen destillirten Wassers, erhitze das Ganze unter Umrühren, und füge dann, sobald der Zucker sich gelöst und das weinsaure Kupferoxyd sich gebildet hat, 1½ Unzen Aetznatron hinzu, koche unter jeweiligem Umrühren und Ersetzen des dabei verdampfenden Wassers das Ganze circa 1 Stunde lang, d. h. so lange, bis die dunkelblaue klare Flüssigkeit gänzlich farblos geworden und alles Kupferoxydul sich abgeschieden.

Durch blosses Decantiren entferne man dann die über dem am Boden der Porcellanschale sich abgelagerten Kupferoxydul stehende Flüssigkeit, süsse das Präparat noch ein paar Mal auf einem Filter mit Wasser und schliesslich mit Weingeist aus und trockne es. Die Ausbeute an Kupferoxydul aus obiger Quantität Kupfervitriol beträgt durchschnittlich 2½ Drachmen.

XX.

Ueber Larixinsäure, einem krystallinischen flüchtigen Stoff in der Rinde des Lerchenbaums *(Pinus Larix Linn.)*.

Man stellt diesen nicht uninteressanten Stoff nach J. Stenhouse (Chem. News 1862. Aug.) am bequemsten dar, indem man die Rinde des Lerchenbaums in kleine Stücke schneidet und etwa 24 Stunden lang bei circa 80° C. in Wasser digerirt. Die tiefdunkelbraune Lösung wird alsdann auf eine neue Portion Rinde gegossen und wie vorher digerirt. Die concentrirte Lösung wird hierauf vorsichtig in einer offenen Porcellanschale bei ungefähr 80° C. so lange erwärmt, bis sie zu einem Syrup geworden. Ein Theil dieses Syrups wird in einer Retorte von Glas oder Porcellan oder noch besser von Silber destillirt. Eiserne

Retorten können zu diesem Zweck nicht angewandt werden, weil die Essigsäure, die sich immer während der Destillation bildet zur Bildung von essigsaurem Eisenoxyd Veranlassung giebt und letzteres augenblicklich die Larixinsäure zerstört, indem es dieselbe in eine tief purpurfarbene Flüssigkeit verwandelt. Kann eine silberne Retorte nicht beschafft werden, so ist es am bequemsten, den Lerchenextract in eine grosse Florentiner Flasche zu giessen, deren Hals schief durch einen Kork mit einer gläsernen Vorlage verbunden ist.

Wird die Flasche vorsichtig im Sandbade erwärmt, so geht die Larixinsäure mit den ersten Theilen der Flüssigkeit über, wird aber im weiteren Verlauf der Destillation immer reichlicher und bildet gewöhnlich grosse platte Krystalle, die sich an den Seiten und im Halse der Vorlage verdichten.

Die Flüssigkeit, welche überdestillirt ist, und den grössten Theil der Larixinsäure enthält, ist am besten in kleine flache Schälchen zu giessen und vorsichtig bei ungefähr 60° C. zu concentriren. Wenn der grösste Theil des Wassers verdunstet ist, so ist es — besonders bei warmem Wetter — rathsam, die Operation durch freiwilliges Verdampfen zu beendigen, denn wenn die Concentration der wässrigen Lösung von Larixinsäure nicht vorsichtig ausgeführt wird, so verflüchtigt sich dieselbe mit dem Wasserdampf und ist also verloren. Die auf die eben beschriebene Weise erlangte stark concentrirte Lösung von Larixinsäure setzt beim Stehen braungelbe Krystalle von unreiner Larixinsäure ab. Man presst dieselbe zwischen Fliesspapier und krystallisirt sie aus einer kleinen Quantität Wasser um. Vollkommen rein gewinnt man sie durch ein- bis zweimaliges Sublimiren. Diess bewerkstelligt man leicht zwischen zwei Uhrgläser oder in einem anderen geeigneten Apparat bei vorsichtigem Erhitzen in einem Sandbade oder auch Wasserbade, denn sie sublimirt schon bei der niedrigen Temperatur von 93° C. Die Larixinsäure existirt fertig gebildet in der Lerchenrinde. Denn destillirt man selbst einen *verdünnten Aufguss* der Rinde, so findet man *dass die übergehende* Flüssigkeit mit einem Eisenoxydsalz

eine tiefe Purpurfarbe hervorbringt, welche sehr beständig ist. Die Rinde alter Lerchenbäume enthält sehr wenig Larixinsäure, aber die Rinde junger Zweige und von Stämmen solcher Bäume, deren Alter nicht über 20 bis 30 Jahre beträgt, enthält sehr beträchtliche Quantitäten dieser Substanz, indem der concentrirte Syrup aus Theilen der Rinde mehr Larixinsäure als ein gleiches Gewicht Catechu-Oxyphenylsäure liefert. Die durch Sublimation gereinigte Larixinsäure erscheint in schön weissen oft über einen Zoll langen Krystallen, die einen silberartigen Schein besitzen und im Aussehen sehr der Benzoësäure gleichen.

Der Geruch der wässrigen Lösung von Larixinsäure ist hässlich wie der eines Syrups; aber der Geruch der sublimirten Säure ist sehr eigenthümlich und etwas empyreumatisch. Da Larixinsäure bei gewöhnlichen Temperaturen einen wahrnehmbaren Geruch von sich giebt, so gleicht sie in dieser Beziehung sehr dem Naphthalin und dem gewöhnlichen Kampher. Der Geschmack der Säure ist etwas bitter und adstringirend. Sie röthet Lakmuspapier sehr schwach. Fügt man zur Lösung einer grossen Menge von Larixinsäure nur einen einzigen Tropfen Kali oder Ammoniak, so wird die Lösung alkalisch. Larixinsäure ist leicht löslich in siedendem Wasser aber keineswegs in kaltem, da 87,88 Theile Wasser bei 15° C. nur 1 Theil Säure auflösen; die Löslichkeit der Larixinsäure in kalten wässrigen Lösungen wird aber durch Zusatz von Säuren oder Alkalien sehr vermehrt. Aus ihren wässrigen Lösungen wird sie in sehr spröden, oft 1 bis 2 Zoll langen Krystallen abgeschieden. Sie löst sich auch in kaltem Alkohol, reichlicher indessen in heissem.

Die aus ihren alkoholischen Lösungen abgesetzten Krystalle sind dicker und deutlicher ausgebildet als die aus Wasser abgeschiedenen. In Aether ist die Säure schwer löslich; die Krystalle aus ätherischen Lösungen besitzen ziemlichen Glanz.

Die Larixinsäurekrystalle fangen leicht Feuer und verbrennen mit glänzendem Licht, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Folgendes ist die Zusammensetzung der im Vacuo getrockneten Säure.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{20} =	57,14	57,13	57,06	57,09
H_{10} =	4,77	5,04	5,09	5,04
O_{10} =	38,09	37,83	37,85	37,87

Als eine Quantität Larixinsäure in einem grossen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit gelöst wurde, entstand eine gelb gefärbte Lösung, die, im Vacuo über Schwefelsäure zur Trockniss verdampft, die Larixinsäure fast unverändert in Krystallen wieder absetzte. Sie gab ihre charakteristischen Reactionen mit Eisensalzen und beim Kochen mit Kalkmilch keine Spur von Ammoniak ab. Die Verbindung zwischen Larixinsäure und Ammoniak ist daher so schwach, dass sie durch die Flüchtigkeit des Ammoniaks zerstört wird. In dieser Beziehung und darin, dass sie kein Hydrat bildet, schliesst sich die Larixinsäure enge der Pyrogallus- und Oxyphenylsäure an.

Larixinsäure, mit überschüssiger Kalilauge behandelt, löst sich leicht auf und bildet eine gelbliche Lösung. Ueber Schwefelsäure im Vacuo getrocknet bildet die Kaliverbindung lange etwas flache Krystalle von ziemlichem Glanz und einer rothbraunen Farbe. Diese Krystalle, zwischen Fliesspapier getrocknet und im Vacuo umkrystallisirt, lieferten Krystalle von tieferer Farbe als die ersten. Diese Kaliverbindung ist so schwach, dass sie von der Kohlensäure zersetzt wird.

Sie enthielt eine beträchtliche Quantität Kali, aber es gelang nicht, sie von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Eine Lösung von Larixinsäure giebt weder mit Kalkwasser noch mit Zuckerkalk einen Niederschlag.

Das Verhalten derselben zu Baryt ist sehr eigenthümlich und charakteristisch. Wenn eine Lösung von Aetzbaryt zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Larixinsäure gesetzt wird, so dass die letztere im Ueberschuss ist, so fällt augenblicklich ein dicker, halbdurchsichtiger, gelatinöser Niederschlag, der bei concentrirten Lösungen das ganze Gefäss ausfüllt. Dieser Niederschlag, welcher ausserordentlich dem Thonerdehydrat ähnlich sieht, ist nur schwach löslich in kaltem Wasser, leicht aber in siedendem,

woraus er sich beim Erkalten wieder absetzt. Diese Barytverbindung wird leicht durch Kohlensäure zersetzt. Auf einem Filter unter Abschluss der Luft gewaschen und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet gab sie als mittleres Resultat zweier Analysen 34,92 p.C. Baryt.

Eine Lösung von Larixinsäure liefert weder mit basischem noch neutralem essigsauren Bleioxyd einen Niederschlag, auch wird sie weder durch salpetersaures Silberoxyd noch durch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak gefällt; wird ihre Lösung aber in letzterem Salz gekocht, so wird Silber pulverförmig ausgeschieden. Larixinsäure giebt selbst bei Anwendung von Wärme keinen Niederschlag mit Platinchlorid. Sie reducirt, der Trommer'schen Probe unterworfen, nicht das Kupferoxyd. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, ohne dass sich aber dabei eine gepaarte Verbindung bildet; denn nach Neutralisation mit kohlensaurem Baryt wurde Larixinsäure unverändert erhalten. Wird Larixinsäure mit einer Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali gekocht, so wird sie zersetzt, aber ohne Bildung von Chloranilin. Kocht man sie mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk, so entsteht keine Färbung. Sie wird leicht — besonders in der Wärme — durch Salpetersäure angegriffen; es entwickeln sich Dämpfe von salpetriger Säure, und Oxalsäure ist das einzige beständige Product. Auch das Brom greift — besonders in der Wärme — die Larixinsäure an. Es entwickeln sich reichliche Dämpfe von Bromwasserstoff, die Larixinsäure wird gänzlich zerstört und in ein unkrystallinisches Harz verwandelt. Kupfersalze bringen in Lösungen der Larixinsäure eine smaragdgrüne Färbung hervor, aber keinen Niederschlag. Manganchlorür bewirkt weder Färbung noch Niederschlag. Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt mit Lösungen von Larixinsäure eine braunrothe Färbung, welche beim Stehen in ein helles Roth übergeht, so dass solche Lösungen dem meconsauren Eisenoxyd gleichen. Eisenchlorid und schwefelsaures Eisenoxyd erzeugen eine schöne Purpurfarbe, welche sehr beständig ist und Verdünnung wohl aushält. Die Reaction mit Eisensalzen ist für Larixinsäure sehr charakteristisch und giebt auch

ein ausgezeichnetes Mittel zur Entdeckung von Eisensalzen selbst in sehr geringer Quantität ab.

In dieser Weise kann die Gegenwart von Eisen in ziemlich reinem Kupfervitriol entdeckt werden. Larixinsäure greift neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul in der Kälte nicht an; auch bei Anwendung von Wärme wird kein Quecksilber reducirt.

Larixinsäure scheint dem Lerchenbaum eigenthümlich zu sein, wenigstens findet sich keine Spur davon weder in der Rinde von *Abies excelsa* noch in der von *Pinus sylvestris*. Larixinsäure gehört offenbar zu der kleinen Gruppe von Substanzen, von welcher Pyrogallussäure und Brenzcatechin, die Oxyphensäure Wagner's, die einzigen anderen bis jetzt bekannten Glieder sind. Larixinsäure ist weit weniger leicht oxydirbar als Oxyphensäure, welche ihrerseits wieder weniger leicht oxydirbar ist als Pyrogallussäure. Larixinsäure verflüchtigt sich bei einer weit niedrigeren Temperatur als jede dieser beiden Substanzen, von denen sie sich auch darin unterscheidet, dass sie ein fertiggebildeter Pflanzenbestandtheil ist. — In Folge der so ausserordentlich schwach, um nicht zu sagen zweifelhaft, sauren Eigenschaften dieser sogenannten Larixinsäure würde der Name Larixin vielleicht geeigneter erscheinen. In diesem Falle müsste man aber auch den Namen Pyrogallussäure in Pyrogallin und die Oxyphensäure in Brenzcatechin, den ursprünglich von Zwenger gegebenen Namen, umwandeln.

XXI.
Ueber das Cumarin aus dem Steinklee.

Die sehr abweichenden Angaben über Eigenschaften und Zusammensetzung des aus Tonkabohnen, Fahamblättern oder Steinklee dargestellten Cumarins veranlassten C. Zwenger und H. Bodenbender zu neuen Untersuchungen über diesen *Gegenstand* (Ann. der Chem. und Pharm. *CXXVI, 257).*

Sie wählten Steinklee als Material zur Darstellung des Cumarins und zwar dampften sie den wässrigen kochend bereiteten Auszug des Melilotus anfangs über freiem Feuer, dann im Wasserbade ein und schüttelten das dünne Extract so lange mit Aether, bis dieser nicht mehr sauer reagirte. Nach Entfernung des Aethers hinterblieb eine schmierige halb krystallinische Masse, die mit kochendem Wasser wiederholt behandelt sich beinahe ganz zu einer gelblichen Flüssigkeit löste und aus dieser schossen, wenn sie sehr verdünnt war, grosse Krystalle an, andernfalls schieden sich ölige nach und nach krystallinisch werdende Tropfen aus. Die Mutterlange enthielt eine neue Säure — *Melilotsäure* — und ein saures Oel, welches sich mit Ammoniak nach längerem Stehen an der Luft smaragdgrün färbt.

Die Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser und etwas Weingeist unter Zusatz von Kohle leicht rein werden, zeigen beim Erkalten der Lösung keine milchige Trübung mehr und geben mit Ammoniak eine grünlich fluorescirende Flüssigkeit. Sie sind entweder rhomboidische Tafeln oder seideglänzende Nadeln mit einem schwachen Stich ins Gelbliche, von gewürzhaft bitterem Geschmack und erst beim Erwärmen den Geruch des Cumarins verrathend. In kochendem Wasser sind sie leichter als in kaltem, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Die Lösung reagirt sauer, fällt Bleiessig gelblichweiss und Eisenchlorid rothbraun, sonst kein Metallsalz. Ammoniakalische Silbernitratlösung und Goldchlorid werden im Kochen stark reducirt, alkalische Kupferlösung nur schwach. Die Krystalle schmelzen bei jenseits 200° C., verflüchtigen sich aber schon weit früher mit anfangs dem Cumaringeruch, dann dem des Zimmtöls. Rasch erhitzt, schmelzen die Krystalle leicht zu einem farblosen Oel, welches krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt dann bei etwa 125° C. In kochendem Wasser, welches zu ihrer Lösung nicht hinreicht, schmelzen sie schon bei 98° C.

Diese Eigenschaften unterscheiden sich sehr von denen des Cumarins aus Tonkabohnen und ebenso die Zusammensetzung, welche der Formel $C_{36}H_{16}O_{10}$ entspricht:

	Berechnet.		
C	68,93	68,86	69,01
H	5,23	5,15	5,31
O	25,84	—	—

Das Verhalten gegen Ammoniak lehrt, dass diese Krystalle nicht reines Cumarin, sondern eine Verbindung desselben mit der Melilotsäure sind. Letztere löst sich nämlich im Ammoniak auf und das Cumarin bleibt ungelöst. eses besitzt alsdann die Krystallgestalt, den Schmelzpunkt, erhaupt alle Eigenschaften des aus Tonkabohnen gewonnen Cumarins und auch dessen Zusammensetzung $C_{18}H_6O_4$.

Die *Melilotsäure* lässt sich am besten durch Ausfällen r wässrigen Abkochung des Aetherauszugs (s. oben) mit eiessig gewinnen. Man wäscht den Niederschlag zuerst it Wasser, dann mit Weingeist, um das Cumarin zu entmen, und zersetzt ihn schliesslich unter Wasser mit hwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelblei giebt ngedampft ölige Tropfen und eine bräunliche Krystallasse, die mit Thierkohle gereinigt und aus Weingeist umystallisirt wird.

Die Säure bildet farblose durchsichtige Aggregate leiner Prismen, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether icht, riecht schwach aromatisch und hat zusammenziehenen sauren Geschmack. Sie schmilzt bei 82° C. und verandelt sich bei stärkerem Erhitzen in Wasser und das nhydrid, welches als ein in Wasser schwer lösliches Oel om Geruch des Zimmtöls übergeht und mit Wasser sich rieder in die krystallinische Säure umändert. Durch Saletersäure wird sie in Pikrinsäure verwandelt; mit Alkalien ildet sie grüne fluorescirende Flüssigkeiten.

Sie ist eine starke Säure, treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus, löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung nd liefert meist krystallisirbare Salze, die gewöhnlich auer reagiren, in Wasser und Weingeist sich leicht lösen nd nur durch Bleiessig und Eisenchlorid gefällt werden.

Ihre Zusammensetzung ist $C_{18}H_{10}O_6$, die des Cumarins $C_{18}H_6O_4$. Da nun oben für die Zusammensetzung des melotsauren Cumarins $C_{36}H_{16}O_{10}$ gefunden wurde, so haben

sich beide ohne Wasserabscheidung zu gleichen Aequivalenten verbunden.

Das *melilotsaure Bleioxyd* ist ein weisser krystallinischer Niederschlag $C_{18}H_9PbO_6$, in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, in Bleiessig löslich, ein wenig auch in kochendem Wasser und Weingeist.

Die Säure ist wahrscheinlich zweibasig, wofür die saure Reaction ihrer Salze und die leichte Bildung des Anhydrids sprechen. Sie ist mit der Phloretinsäure isomer und gehört in die Reihe der Salicylsäure. Ob sie in naher Beziehung zur Cumarinsäure steht, müssen weitere Versuche lehren.

Freies Cumarin konnten die Verf. im Steinklee nicht finden, aber vielleicht findet es sich in jungen frischen Pflanzen. Mit Sicherheit ist es bis jetzt frei nur in den Tonkabohnen von Bleibtreu gefunden. Ob dasselbe in der Gartenraute und in den Fahamblättern an Melilotsäure oder eine andere Säure gebunden ist, steht dahin.

XXII.
Ueber das Indium.

Von

F. Reich und Th. Richter.

So unvollständig auch unsere Untersuchungen über die Eigenschaften des neuen Stoffes und seiner Verbindungen wegen der äusserst geringen Mengen, die wir bisher davon zu erhalten vermochten, erscheinen mögen, so scheint es doch gerathen, das Ermittelte bekannt zu machen, da wir keine Aussicht haben, in der nächsten Zeit uns grössere Quantitäten zu verschaffen.

Die Lage der helleren blauen Linie im Spectroskop beobachteten wir bei 98, die der schwächeren bei 135 der Scala, wenn dieselbe die Natronlinie bei 38, die blaue

Strontiumlinie bei 93 zeigte. (Also bei Na auf 50 und Sr auf 104 würde Inα auf 110 und Inβ auf 147 stehen.) Dabei bemerken wir, dass wenn man ein geeignetes Indiumpräparat in die Flamme der Bunsen'schen Lampe bringt dieselbe lebhaft violett gefärbt wird, so dass man die Gegenwart des Indiums schon ohne Spectroskop erkennen kann.

Die Reduction des Oxydes auf Kohle mit Soda vor dem Löthrohre zu einem weichen, ductilen, auf Papier abfärbenden Metalle von hellerer Farbe als Blei, ziemlich dem Zinn ähnlich, hat sich bestätigt. Das Metall löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Gasentwickelung auf, und ein mit der Auflösung befeuchteter Platindraht zeigt im Spectroskop die blaue Linie sehr intensiv, wiewohl schnell vorübergehend.

Behandelt man das Metall für sich auf Kohle mit dem Löthrohr, so giebt es, ziemlich leicht schmelzbar, einen in der Wärme dunkelgelben, in der Kälte blasstrohgelben Beschlag, der durch die Reductionsflamme sich schwierig forttreiben lässt, und dabei letzterer eine eigenthümlich violette Färbung ertheilt.

Das geglühte Oxyd haben wir immer gelblich erhalten, indessen enthielt es immer noch Spuren von Eisenoxyd.

Das durch Ammoniak gefällte Oxydhydrat ist weiss und schleimig, so dass es an den Gefässwänden anhängt. Weinsäure zu einer sauren Auflösung des Indiumoxydes gesetzt, verhindert seine Fällung durch Ammoniak. Wird zu der weinsauren mit Ammoniak übersättigten Auflösung Schwefelammon gesetzt, so entsteht ein voluminöser, weisser, von einer Spur Eisen schwach grünlich gefärbter Niederschlag.

Kali fällt aus den sauren Auflösungen das Hydrat in derselben Gestalt und eben so vollständig wie Ammoniak.

Kohlensaures Natron fällt ebenfalls vollständig, aber mehr krystallinisch; der in der Kochhitze erhaltene weisse Niederschlag löst sich nach dem Trocknen in verdünnter Schwefelsäure leicht unter Aufbrausen auf, ist also kohlensaures Indiumoxyd.

Das geglühte Oxyd im trocknen Wasserstoffgasstrom in einer Kugelröhre geglüht veränderte sich nicht und gab keine Wasserbildung.

Dasselbe mit Kohlenpulver gemengt und in der Kugelröhre im trocknen Chlorgasstrome geglüht gab bei gelinder Erhitzung ein sehr flüchtiges in der kalten Röhre sich condensirendes Chlorid. Dasselbe hatte eine gelbe Farbe, indessen enthielt es noch eine Spur Eisen, und einzelne gebildete krystallinische Blättchen erschienen farblos mit Perlmutterglanz, so dass zu vermuthen ist, die gelbe Farbe rühre von etwas Eisenchlorid her.

Dieses Chlorid zieht sehr begierig Feuchtigkeit an. Wieder eingetrocknet entweicht neben Chlorid Chlorwasserstoffsäure, indem das Chlorid, wenigstens theilweise, zersetzt wird.

Das Chlorid zeigt im Spectroskop die blaue Linie mit dem grössten Glanze, aber wegen seiner Flüchtigkeit schnell vorübergehend. Wenn man dagegen auf ein Platinlöffelchen etwas Oxyd bringt und dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, so erhält man im Spectroskop die Erscheinung der blauen Linie zwar etwas weniger glänzend, aber weit andauernder, und man kann dasselbe Löffelchen immer wieder von Neuem mit Chlorwasserstoffsäure angefeuchtet oftmals zu demselben Versuche mit Erfolg anwenden, ohne von Neuem Oxyd zu bedürfen.

Die Auflösung des reducirten Metalls in Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak und dann mit Schwefelammonium versetzt gab einen graubraunen Niederschlag. Indessen werden erst Untersuchungen mit grösseren und vollständig gereinigten Mengen entscheiden können, ob diese Färbung dem Schwefelindium wirklich zukommt, oder vielleicht von geringen Verunreinigungen herrührt.

Die Reinigung des Oxydes durch successive Behandlung der ersten Auflösung mit Schwefelwasserstoff, Fällung durch Ammoniak, Wiederauflösen und Fällung durch K[illegible] ergiebt sich aus den angegebenen Eigenschaften von selbst. Nur die Trennung von Eisenoxyd bleibt übrig. Durch Versetzung der sauren Auflösung mit überschüssigem essigsauren Natron und Erhitzen fällt zwar das Eisenoxyd

nieder, und die Flüssigkeit enthält noch viel Indiumoxyd, aber ein grosser Theil des letzteren findet sich bei dem Eisenoxyd. Am besten gelang noch eine vorsichtige Fällung des Eisenoxyds durch doppelt-kohlensaures Natron. Ist das Eisenoxyd sehr vorwaltend, so fällten wir dasselbe erst unvollständig, filtrirten ab und beendigten die Fällung des Eisenoxyds in dem Filtrate durch vorsichtiges Zusetzen von sehr verdünntem doppelt-kohlensauren Natron. Aus dem Filtrate fällt dann durch Kochen und einen geringen Zusatz des Natronsalzes das Indiumoxyd als Hydrat oder als kohlensaures Salz.

Die Auflösung des obenerwähnten Chlorids gab mit

Kaliumeisencyanür einen weissen, von einer Spur Eisen bläulich gefärbten Niederschlag,

Kaliumeisencyanid keine Fällung,

Rhodankalium eine blassrothe Färbung von Eisen.

Da das Oxyd manche Aehnlichkeit mit Thonerde hat, von der es sich jedoch durch seine Unauflöslichkeit in Kali und durch seine Reducirbarkeit auf Kohle unterscheidet, — so sei noch erwähnt, dass es mit Kobaltsolution befeuchtet und erhitzt nicht blau wird und geglüht sich in Chlorwasserstoffsäure zwar langsam aber vollständig löst. Durch Versetzen einer schwefelsauren Auflösung mit schwefelsaurem Kali und Verdunsten wurden keine Alaunkrystalle erhalten.

Wir haben nun auch ermittelt, in welchem Minerale das Indium vorkommt.

Durch Ueberleiten von Chlorgas über die aus dem indiumhaltigen Erzgemenge ausgesuchten reinen Stücke von Zinkblende, Arsenkies und Schwefelkies fand sich, dass nur die Blende Indium enthält. Das Indiumchlorid sublimirt in die Röhre, zum Theil auch in das vorgeschlagene Wasser, wogegen das Zinkchlorid grösstentheils in der Kugel bleibt.

In dem aus Freiberger blendigen Erzen destillirten Zink haben wir das Indium gefunden und daraus als Oxyd abgeschieden. Nach den bisherigen Erfahrungen ist indessen eine im Verhältniss zur Ausbeute sehr grosse Menge von Ammoniak erforderlich, um aus der Auflösung des

Zinkes dieses hinwegzuschaffen, denn wir erhielten etwa 0,1 p.C. von dem aufgelösten Zink an Indiumoxyd. Der geringe, durch überschüssiges Ammoniak aus der Auflösung erhaltene eisenhaltige Niederschlag wird wieder aufgelöst mit Schwefelwasserstoff behandelt, nach der Oxydation nochmals durch Ammoniak gefällt und aus dem Präcipitat Eisenoxyd und Indiumoxyd, wie oben angeführt, durch kohlensaures Natron getrennt.

XXIII.

Ueber eine Verbindung von arseniger Säure und Schwefelsäure.

Von

F. Reich.

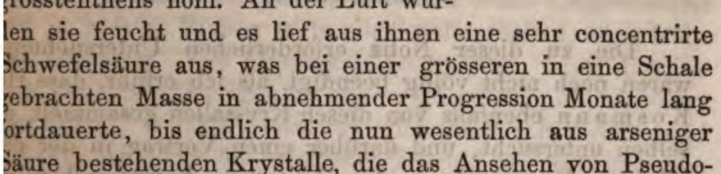
Herr Ulrich erwähnt in Hartmann's berg- und hüttenmännischer Zeitung 1854, p. 98, das Vorkommen von eigenthümlichen Krystallen von Schwefelsäure haltender arsenigen Säure auf einem Erzstücke eines Rösthaufens der Communionhütte zu Oker, auf welche Notiz ich durch Herrn Richter aufmerksam gemacht wurde.

Vor längerer Zeit lernte ich auch durch Herrn Prof. Fritzsche Krystalle kennen, die sich zuweilen an der Oberfläche der Röststadeln ansetzen, beim Erkalten an der Luft zerfallen und zerlaufen, und neben arseniger Säure Schwefelsäure enthalten.

Weit schöner und in viel grösserem Maasstabe fand sich diese Verbindung in dem Kanale, welcher zur Aufnahme und Fortführung der schwefligen Säure dient, die durch Verbrennung von Kiesen in Kilns auf der Muldner Hütte erzeugt, und zur Gewinnung von Schwefelsäure benutzt wird.

Als dieser Kanal im vergangenen Frühjahr gereinigt wurde, fand er sich gleich hinter der vermauert gewesenen

Eingangsöffnung, also in seinem kältesten Theile, an der Decke und an den Seiten dick mit einer aus lauter lose usammengehäuften Krystallen bestehenden Masse auf mehere Fuss Länge bekleidet. Als ich das Product zu sehen ekam, war der Kanal schon einige Tage lang offen gewesen, die Krystalle, bis einen halben Zoll lange und bis Linie dicke Tafeln von beistehender Form, waren undurchsichtig, matt und grösstentheils hohl. An der Luft wurden sie feucht und es lief aus ihnen eine sehr concentrirte Schwefelsäure aus, was bei einer grösseren in eine Schale gebrachten Masse in abnehmender Progression Monate lang fortdauerte, bis endlich die nun wesentlich aus arseniger Säure bestehenden Krystalle, die das Ansehen von Pseudomorphosen annahmen, trocken zurückblieben.



Als Anfangs September eine neue Reinigung des Kanals nöthig wurde, sorgte ich dafür, dass ich bei Oeffnung des Einganges zugegen war. Jetzt erschien der etwa 7 Fuss hohe und 4 Fuss weite Kanal hinter dem Eingange mit den schönsten wasserhellen Krystalldrusen 6 bis 8 Zoll dick ausgekleidet. Sogleich wurden einzelne Krystalle in trockene, gut verschliessbare Fläschchen gebracht. Durch Wägung eines solchen Fläschchens, schnelles Ausschütten eines Krystalls und Wiederwägung des Fläschchens konnte man eine genau bestimmte Menge der Untersuchung unterwerfen. Es wurde darin nur Schwefelsäure und arsenige Säure gefunden, so dass sich eine wasserfreie Verbindung von gleichen Atomen Schwefelsäure und arseniger Säure ergiebt, nämlich in 100 Theilen:

Gefunden.	Berechnet nach der Formel $\dddot{As}\dddot{S}$.	
27,81	28,777	Schwefelsäure.
72,13	71,223	arsenige Säure.
99,94	100	

Der gefundene Ueberschuss an arseniger Säure oder Mangel an Schwefelsäure möchte entweder in dem vorwaltenden Vorhandensein von arseniger Säure in den Dämpfen oder *von einer Entweichung* von Schwefelsäure, sei es

durch die Wärme, sei es durch etwas hinzugetretene Feuchtigkeit, herrühren.

Wenn man einen Krystall in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt, so entweicht wasserfreie, an der Luft dicke Nebel bildende Schwefelsäure, es setzen sich Tropfen von arseniger Säure ab und es bleibt geschmolzene arsenige Säure zurück, die sich nur langsam sublimiren lässt.

Die zu dieser Notiz erforderlichen Untersuchungen waren noch nicht völlig beendigt, als ich erfuhr, dass Herr Kosmann ebenfalls von diesen Krystallen gesammelt, dieselben untersucht, und darüber einen Vortrag in der diesjährigen Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte zu Stettin gehalten habe. Obgleich ich daher mit meiner Untersuchung zu spät komme, so glaube ich doch nicht, das Resultat derselben zurückhalten zu müssen.

XXIV.

Ueber Additionen von Unterchlorigsäurehydrat und Wasserstoffsuperoxyd.

Zu der schon früher von ihm gemachten Mittheilung, dass die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ und ihnen homologe oder analoge sich direct mit dem Hydrat der unterchlorigen Säure oder mit Wasserstoffsuperoxyd zu vereinigen im Stande seien, giebt jetzt L. Carius die experimentellen Belege, und fügt hinzu, dass auch Chloride, Oxyde und andere Körper dieser Vereinigung fähig sind (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 195).

Die Art der Manipulation für die Darstellung dergleichen Verbindungen ist das Schütteln des fraglichen Stoffes mit einer wässrigen Lösung von unterchloriger Säure. Letztere erhält man am geeignetsten durch Behandlung von 1 Liter (luftfreien) Chlorgases mit 15 Grm. gefälltem an-

300° erhitztem und in wenig Wasser vertheiltem Quecksilberoxyd an einem dunkeln Orte. Ist der zu behandelnde Kohlenwasserstoff gasig, so giesst man den ganzen Inhalt der Flasche, welche die unterchlorige Säure enthält, zu dem in einem Gefäss aufgefangenen Gase. Die Concentration der Säure ist etwa 2—3 p.C.

Aethylen, auf diese Weise für je 1 Liter mit dem Product aus 1 Liter Chlorgas im Dunkeln öfters umgeschüttelt und in kaltem Wasser stets abgekühlt erhalten, wird langsam absorbirt. Die Flüssigkeit filtrirt man, wenn der Geruch der unterchlorigen Säure verschwunden ist, destillirt das Filtrat, schüttelt letzteres wiederholt mit Aether und verjagt, nachdem die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali entwässert ist, den Aether im Wasserbade. Der durch Destillation gereinigte Rückstand hat alle Eigenschaften des Aethylenoxyds.

Amylen wird rasch von der unterchlorigen Säure gelöst [Man nimmt etwas mehr als 1 Aeq. Amylen auf 2 Atome Chlor.] Die von den Quecksilberverbindungen abfiltrirte Lösung des Amylenchlorhydrats wird mittelst nicht überschüssigen Schwefelwasserstoff vom gelösten Quecksilber befreit, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Aether geschüttelt und dann wie zuvor beim Aethylen angegeben behandelt. Das *Amylenchlorhydrat* ist farblos, riecht ähnlich wie Baldriansäure, schwerer als Wasser, leicht darin löslich und aus solcher Lösung durch Salze wieder abscheidbar. Es kocht bei 155°, aber wenn es nur Spuren von Wasser enthält, so geht es unter 155° völlig über. Es löst reichlich Quecksilberchlorid auf und kann durch Destillation nicht davon getrennt werden, weil es beim Erhitzen das Chlorid zu Chlorür reducirt. Zusammensetzung $(C_{10}H_{10})O_2ClH$. Dampfdichte 4,218 (berechnet 4,245). Es zerfällt mit Kalihydratlösung in Chlorkalium und Amylenoxyd.

Ceten darf nur mit einer 1 procent. Lösung von unterchloriger Säure (wegen zu heftiger Reaction) und in Eiswasser stehend behandelt werden. Das *Cetenchlorhydrat* ist in Wasser unlöslich und muss desshalb aus dem Gemenge mit den Quecksilberproducten durch Aether ausgezogen werden. Nach Entfernung des Aethers und Schütteln mit

Salmiaklösung, um das Quecksilberchlorid zu beseitig wird das mit Wasser gewaschene, hierauf entwässerte C tenchlorhydrat bei 250° im Kohlensäurestrom vom bei mengten Ceten befreit. Es ist bei etwa 300° ohne me liche Zersetzung destillirbar, bildet eine bei —15° z Flüssigkeit $(C_{32}H_{32})O_2ClH$ (die etwas von einem chl reicheren Product eingemengt zu enthalten scheint), u zersetzt sich mit Kalilauge in Chlorkalium und eine mik skopische Nadeln bildende Substanz, die unter 30° zu ein farblosen Oel schmilzt, unter 300° unzersetzt destillirt u unlöslich in Wasser ist. Ohne Zweifel ist es Cetenoxyd.

Benzol giebt als Hauptproduct eine in viel Wasser l liche amorphe, farblose, höchst zerfliessliche Verbindu $(C_{12}H_6)O_6Cl_3H_3$.

Die aus den vorstehenden Thatsachen geschöpfte V muthung, dass die Oxychloride der mehratomigen Radic ebenfalls vermittelst der unterchlorigen Säure zu erhalt sein würden, hat der Verf. mehrfach bestätigt gefunden u theilt von den dahin einschlägigen Versuchen einige n der Citraconsäure angestellte mit.

Chlorcitramalsäure. Auf wässrige Citraconsäurelösu wirkt eine solche von unterchloriger Säure sehr heftig u es ist besser deren gelöstes Barytsalz anzuwenden, ind man 1 Th. wasserfreie Citraconsäure, in 100 Th. Wass gelöst, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die hö stens 1—2 proc. Unterchlorigsäurelösung allmählich hin fügt (auf 1 Aeq. Citraconsäureanhydrid die aus 2 L Chlorgas bereitete Säure). Nach vollendeter Einwirk hat die Flüssigkeit einen dem Aethylenchlorür ähnli Geruch. Es wird nun im Filtrat das gelöste Quecksi vorsichtig durch Schwefelwasserstoff eben ausgefällt, Baryt durch Schwefelsäure niedergeschlagen und das Fil im Wasserbad eingedampft, gelöst und wieder eingedam bis die Salzsäure entfernt ist. Man erhält schliesslich neue Säure als eine feste, amorphe, farblose Substanz, über 100° schmilzt, an der Luft feucht und klebrig w sich in jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löst u mit grüngesäumter Flamme verbrennt. Ihre Zusamm setzung ist zufolge einer Chlorbestimmung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_6H_3 = C_{10}H_7ClO_{10},$$

so homolog der Aepfelsäure, darum vom Verf. Citramalure genannt.

Die Säure tauscht 2 At. Wasserstoff gegen 2 At. Metall s, fällt mit Ammoniak neutralisirt Barytsalze krystallinisch, lei und Silbersalze flockig. Die Niederschläge lösen sich icht in der freien Säure, auch in Essigsäure, und können ann ungefährdet gekocht werden. Die neutralen Salze ber, namentlich die der Alkalien, zersetzen sich schon in elinder Wärme in Chlormetall und eine neue Säure, welche er Verf. *Citraweinsäure* nennt, da sie homolog mit der Veinsäure ist. Sie besteht aus $C_{10}H_8O_{12}$ und ist mit der on Kekulé aus Bibrombrenzweinsäure erhaltenen (s. dies. ourn. LXXXVIII, 47) isomer aber nicht identisch. Ihre Entstehung veranschaulicht sich durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_6HK_2 + 2\dot{H} = KCl + \left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_4\\H_3K\end{matrix}\right\}O_8.$$

Wird die Chlorcitramalsäure mit Zink und ein wenig erdünnter Schwefelsäure behandelt, so tauscht sie ihr Chlor egen Wasserstoff aus und es entsteht dabei die *Citramalure:* $\left.\begin{matrix}C_{10}K_4O_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_6H_3$ und $2H = C_{10}H_5O_4, O_6H_3$ und HCl.

Das neutrale *Kali-* und *Ammoniaksalz* der Chlorcitraalsäure sind undeutlich krystallinisch und zerfliesslich. — Das neutrale *Barytsalz* ist krystallinisch oder in monoklinichen mikroskopischen Tafeln krystallisirt $C_{10}H_5ClBa_2O_{10} + 2\dot{H}$, löst sich sehr wenig in kaltem, leichter in heissem Vasser, aber in letzterem nicht ganz unverändert. Die Krytalle verwittern im Vacuo oder in gelinder Wärme. Das aure Barytsalz trocknet zu einer leicht löslichen gummirtigen Masse ein, die allmählich krystallinisch wird.

Das *Bleisalz* ist ein leichtes amorphes weisses Pulver, velches im Vacuo getrocknet aus $C_{10}H_5ClPb_2O_{10}$ besteht. Es löst sich leicht in der Säure auf. Durch Wechselzeretzung von dem neutralen Kalisalz und Bleizucker fällt es als voluminöser Niederschlag.

Das *Silbersalz* wird durch doppelte Zersetzung als weis-

ser Niederschlag gewonnen, der sich am Licht rasch färbt und in ein Gemenge von Chlorsilber und Silber zerfällt.

In den Bemühungen, die Addition des Wasserstoffsuperoxyds zu bewerkstelligen, ist der Verf. bis jetzt noch nicht so glücklich gewesen, wie bei denen mit unterchlorigen Säure, weil das Wasserstoffsuperoxyd sich zu schnell zersetzt. Inzwischen konnte er doch bei Einwirkung desselben auf Alkohol die Bildung von Aethylenalkohol sicher nachweisen.

Zufolge seiner eigenthümlichen Ansichten über Homologie hat der Verf. schon früher Versuche angestellt, ob sich aus dem Aethyl nicht Butylverbindungen darstellen lassen, denn er meint, dass die sogen. freien Alkoholradicale $C_{2n}H_{2n+2}$ dieselben Producte liefern müssen wie die mit ihnen isomeren Hydrüre, also das Aethyl $\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$ dieselben wie das Butylhydrür C_8H_9H. Das in einer Flasche aufgefangene Aethylgas wurde mit Brom, welches sich in einer zugeschmolzenen Glaskugel befand, nach dem Zuschmelzen der Flasche und Zertrümmern der Kugel bei 100° behandelt. Die Producte waren Bromwasserstoff und eine in Wasser untersinkende Flüssigkeit vom Geruch des Aethylenbromürs, aber von dem Siedepunkt 155—162° und der Zusammensetzung $C_8H_8Br_2$. Das Butylenbromür siedet nach Würtz bei 158°. Versuche, die Dampfdichte zu bestimmen, missglückten, indem sich die Substanz bei 200° in Bromwasserstoff und eine kohlige Substanz zerlegte. Der Verf. spricht sie aber als unzweifelhaftes Butylenbromür an und veranschaulicht ihre Entstehung nach der Gleichung: $C_8H_{10} + Br_4 + C_8H_8Br_2 + 2.HBr$.

Für den Fall, dass die aus den beiden isomeren Kohlenwasserstoffen entstandenen Producte ungleiche Eigenschaften besässen, dürfte man — meint der Verf. — annehmen, dass die Atome des Kohlen- und Wasserstoffs in der einen Verbindung anders gruppirt seien als in der anderen. Wenn sie aber durch Behandlung mit demselben Reagens identische Producte liefern, obwohl die Reactionen unter verschiedenen Umständen verlaufen, so seien sie physikalisch

rschieden, aber chemisch identisch d. h. es herrsche ischen ihnen physikalische Isomerie, wie z. B. zwischen m Tribromallyl und dem Tribromhydrin, zwischen dem tiven und inactiven Amylalkohol und manchen anderen nlichen Körpern. Bei den physikalischen Isomerien rfte man keine Verschiedenheit in der Lagerung der ome annehmen, sondern eine verschiedene Aggregation er zusammengesetzten Moleküle. Diejenigen Fälle, in nen isomere Körper eine wirklich nachweisbare Verschieenheit des chemischen Verhaltens besitzen, zählt der Verf. der Metamerie.

XXV.

Ueber die Brenztraubensäure.

Die Zusammensetzung dieser Säure $C_6H_4O_6$ liess verthen, dass sie vielleicht in naher Beziehung zu Milchure $C_6H_6O_6$ und zur Acrylsäure $C_6H_4O_4$ stehen würde nd in dieser Hinsicht hat J. Wislicenus (Ann. d. Chem. . Pharm. CXXVI, 225) mit Erfolg einige Versuche ausefführt.

Unterwirft man die wässrige Lösung der frischen, durch iederholte Destillation gereinigten Säure einer Einwirkung on Natriumamalgam (2 Aeq. Na auf 1 Aeq. der Säure), ttigt die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure und dampft n Wasserbad zur Trockne, so zieht aus dem Rückstand ether *gewöhnliche Milchsäure* mit allen ihren Eigenschaften us. Zur Feststellung der Identität wurde das Zinksalz rgestellt und analysirt. Sonst hatte sich nichts weiter ebildet.

Wie die nicht destillirbare Brenztraubensäure sich egen Natriumamalgam verhält, ist der Verf. eben im Beriff zu untersuchen.

Wird in reine destillirbare Brenztraubensäure Jodwasserstoff geleitet, so scheidet sich unter Erwärmung sofort Jod ab

und nach beendeter Digestion bei 100° in zugeschmolzenem Rohr enthält das Rohr als Verwandlungsproduct *Propionsäure.* Die Reaction muss demnach hier so vor sich gegangen sein: $C_6H_4O_6 + 4.HJ = C_6H_6O_4 + 2\dot{H} + 4J$.

Es entstand nun die Frage, ob die Propionsäure aus zuvor gebildeter Acrylsäure (durch Oxydation) oder aus zuvor gebildeter Milchsäure (durch Reduction) entstanden sei und mit Bezug darauf liess der Verf. zunächst eine geringere Menge des Reductionsmittels einwirken. Es wurden gleiche Aequivalente Brenztraubensäure und Jodphosphor, PJ_2, in einer Retorte mit aufgerichtetem Hals und Kühler digerirt, und es fand sich, dass wieder nur Propionsäure neben Jod, viel Jodwasserstoff und Phosphorsäure vorhanden war, keine Spur phosphorige Säure. Dieser letztere Umstand giebt Aufschluss darüber, warum dennoch die Reaction im zweiten Fall eben so verlaufen ist als hätte man von Haus aus einen Ueberschuss von Jodwasserstoff angewendet. Das im Beginn abgeschiedene Jod hat nämlich die zuerst entstandene phosphorige Säure in Phosphorsäure umgeändert und dabei sich in eine neue Quantität Jodwasserstoff verwandelt: $\dot{H}_3\dddot{P} + 2\dot{H} + 2J = \dot{H}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2.HJ$.

Der Jodwasserstoff wurde von der Brenztraubensäure zerlegt, dadurch Jod in Freiheit gesetzt und dieses wirkte von Neuem auf phosphorige Säure u. s. w.

Um die Einwirkung des Jodwasserstoffs in engeren Grenzen zu halten, wurde daher in einem zweiten Versuch 3 Aeq. Säure mit 1 Aeq. PJ_2 und etwas Wasser längere Zeit erhitzt und unter Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen. Das Resultat war: es hatte sich nur gewöhnliche Milchsäure gebildet. Die Reaction war also nach der Gleichung $C_6H_4O_6 + 2.HJ = C_6H_6O_6 + 2J$ verlaufen. Daraus muss man schliessen, dass die Propionsäure durch Reduction der Milchsäure entstanden war.

Es ist also durch diese Versuche die vom Verf. gewünschte Aufklärung, ob die Brenztraubensäure wirklich *Oxyacrylsäure* sei, nicht gewonnen. Diess wird sich entscheiden lassen, wenn die Acrylsäure durch Wasserstoff

direct in Propionsäure sich überführen lässt. Damit ist der Verf. zur Zeit beschäftigt.

Vorläufig fügt er die Notiz hinzu, dass die Brenztraubensäure sich direct mit 2 Aeq. Brom vereinigt und damit eine krystallinische, leicht lösliche und zerfliessliche Säure liefert.

XXVI.
Notizen.

1) Bereitung des Salpeteräthers (salpetrigsauren Aethyloxyds).

In grossen Mengen und ohne Unannehmlichkeiten bei der Operation kann der Salpeteräther nach Sig. Feldhaus (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 71) leicht direct mittelst salpetrigsauren Kalis gewonnen werden.

Die Darstellung des dazu erforderlichen letzteren Salzes bewerkstelligt der Verf. mit einigen Modificationen nach Stromeyer's Vorschrift. Er schmilzt etwa 1 Pfd. Salpeter bei dunkler Rothgluth und giebt allmählich ein gleiches Gewicht Blei in Portionen von 2—1 Unze hinzu, steigert schliesslich die Hitze zum sichtbaren Erglühen und zieht mit kochendem Wasser aus. Die Lösung giebt etwa 50 p.C. des angewandten Salpeters durch Krystallisation wieder und ist möglichst frei von Kali und folglich auch von Bleioxyd. Der Verf. hält diess Verfahren (mit der Hälfte der von Stromeyer vorgeschriebenen Menge Blei) für zweckmässiger, weil dennoch nur höchstens 65—70 p.C. Nitrit entstehen würden und nebenbei viel Kali und Bleioxyd sich lösen.

Die Darstellung des salpetrigsauren Aethers geschieht entweder, indem zu einem Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol die Lösung des salpetrigsauren Kalis, oder indem man zu dem geschmolzenen in nussgrosse Stücke zertheilten Salze das Gemisch von Säure und Alkohol fliessen lässt. Erwärmung ist hierbei gar nicht, desto mehr aber

gute Abkühlung des Recipienten nöthig. Der übergehende Aether enthält etwas Säure, wovon er durch Schütteln mit Potaschenlösung leicht befreit werden kann.

Die Ausbeute dieses sehr schnellen Verfahrens war 1 Liter Lösung des Salzes, worin 205 Grm. salpetrige Säure, mit ½ Liter Alkohol gemischt, gab mit 750 Grm. Schwefelsäure 1 Liter Wasser und ½ Liter Alkohol 336 Grm. Destillat. Die Rechnung verlangt 404 Grm. Salpeteräther. Der Preis stellt sich pro Unze auf ungefähr 5 Sgr. [Der Verf. giebt nichts über die Reinheit seines Präparats an, als dass während der Darstellung des Aethers das im Dampf der destillirenden Flüssigkeit befindliche Thermometer nicht über $+18^0$ C. stieg. Dabei kann wohl noch etwas Weingeist mit übergehen. D. Red.]

---

2) Ueber die Farbenveränderung der Chromoxydsalzlösungen.

Die bis jetzt aufgestellten Ansichten über den Grund dieser Farbenänderung sind bekanntlich: Existenz verschiedener Modificationen des Chromoxyds (Berzelius), verschiedener Wassergehalt des krystallisirten violetten und amorphen grünen Salzes (Schrötter) und Gemisch mehrerer Salze von verschiedenem Sättigungsverhältniss (Loewel, Krüger).

Diese Ansichten hat M. Siewert (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 86) so weit als thunlich einer experimentellen Prüfung unterworfen, und erklärt sich auf Grund dieser zu Gunsten der Loewel'schen Ansicht. Seine Versuche, die ihn dazu führten, waren folgende:

Während aus einer kalt bereiteten frischen Lösung von Chromalaun durch Alkohol das reine Salz bis auf etwa 4 p.C. wieder ausgefällt wird, geschieht diess aus einer zuvor gekochten Lösung nicht. Vielmehr wird alsdann durch Alkohol entweder ein zerfliessliches oder beständiges grünes basisches Salz mit wechselndem Wassergehalt aber constanter Relation seiner Salzbestandtheile

ausgeschieden. Die letzteren sind $\dot{K}_6\overline{Cr}_5\dddot{S}_{18}$, woraus der Verf. die Formel $6.\dot{K}\dddot{S}+2(\overline{Cr}\dddot{S}_3)+3(\overline{Cr}\dddot{S}_2)$ construirt.

Es ist also die Neigung des Chromoxyds, basische Salze zu bilden, wie alle Sesquioxyde, die Ursache der Zersetzung in der kochenden Lösung, und dass dabei das schwefelsaure Kali mehr oder weniger irrelevant sei, prüfte der Verf. an einer Lösung des krystallisirten neutralen schwefelsauren Chromoxyds, welche blau ist und beim Kochen grün wird. Alkohol fällt alsdann nichts, aber bei Zusatz von Aether scheidet sich ein grüner Syrup ab, in welchem Chromoxyd und Schwefelsäure in dem Aequivalentverhältniss von 5 : 12 stehen, also ebenso wie in dem gleichzeitig mit schwefelsaurem Kali niedergeschlagenen Salz. Bei der Ausfällung des letzteren aus Chromalaun durch Alkohol ist es demnach das schwefelsaure Kali, welches die in Alkohol lösliche Verbindung des basischen Chromsulfats mit niederreisst.

Versuche, die vermeintliche Verbindung $\overline{Cr}_5\dddot{S}_{12}$ direct durch Digestion von neutralem Chromsulfat mit Chromoxydhydrat zu erhalten, missglückten. Es entstand in diesem Fall immer eine Lösung, die $\dddot{Cr}_5$ auf $\dddot{S}_8$ enthielt, und wenn diese mit Alkohol versetzt wurde, fiel $\overline{Cr}\dddot{S}_2$ aus.

Basische und saure Lösungen der Chromoxydsalze sind grün, nur die neutralen und sauren der Salpetersäure sind beide blau, dagegen ist basisch salpetersaures Chromoxyd auch grün. Kalt mit Chromoxydhydrat gesättigte Salpetersäure enthält $\overline{Cr}\ddot{\ddot{N}}_2$, in der Wärme gesättigte $\overline{Cr}_2\ddot{\ddot{N}}_3$.

Eine Farbenänderung erleidet auch die neutrale schwefelsaure Thonerde, wenn sie in basisches Salz übergeht, sie wird nämlich gelb. Daher der Irrthum vieler Techniker, dass sie ein solches Salz mit Eisenoxyd verunreinigt glauben. Das neutrale schwefelsaure Chromoxyd enthält frisch dargestellt und analysirt, nicht 15 At. Wasser, wie Schrötter angiebt, sondern 18 At. genau wie das neutrale Thonerdesulfat. Aber es verwittert sehr schnell.

Die Angabe Traube's (Ann. d. Ch. LXVI, 87), dass Schrötter's rosafarbiges Salz nicht $\overline{Cr}\dddot{S}_3$ sei, widerlegt der Verf. und *bestätigt* Schrötter's Analyse als völlig richtig.

3) Analyse des Szajbelyits.

Dieses von K. Peters zu Ehren vom Bergmeister Szajbelyi mit obigem Namen belegte Mineral, welches bei Rezbanya vorkommt, hat A. Stromeyer (Ann. der Chem. CXXVI, 315) analysirt.

In einem grauen feinkörnigen, splittrigen Kalkstein finden sich mikroskopische Nadeln und erbsengrosse Körner, die zusammen über 31 p.C. des Kalkstein ausmachen und aus einem Magnesiaborat mit verschiedenem Wassergehalt bestehen.

Die Nadeln hatten spec. Gew. = 2,7, die Körner = 3,0. Letztere sind aussen weiss, innen gelblich, wachsartig durchscheinend. Beide schmelzen schwer vor dem Löthrohr, geben mit Flusspath und saurem schwefelsauren Kali grüne Flamme, mit Kobaltsolution rothe Masse, mit Soda Manganreaction, im Glaskolben Wasser. In Säuren sind sie schwer löslich, daher man sie durch Behandlung des Kalks mit verdünnter Säure gewinnt; die salpetersaure Lösung fällt Silbersalze.

Es gaben im Mittel aus 4 Analysen:

	die Nadeln	nach Abzug v. MgCl, $\dddot{F}e_2\dot{H}_3$ etc.	die Körner	nach Abzug v. MgCl, $\dddot{F}e_2\dot{H}_3$.
Borsäure	36,66	36,60	34,60	36,13
Magnesia	52,49	52,24	49,44	51,52
Eisenoxyd	1,66		3,20	
Chlor	0,49		0,20	
Wasser	6,99	6,70	12,37	12,35
Quarz	0,20		98,81	
Spur v. Kohle u. Mangan				
	98,94			

Daraus ergiebt sich für die Nadeln (A) die Formel $3(\dot{M}g_5\dddot{B}_2) + 4\dot{H}$ und für die Körner (B) $3(\dot{M}g_5\dddot{B}_2) + 8\dot{H}$, welche erfordern:

	(A)	(B)
$\dddot{B}$	38,33	35,95
$\dot{M}g$	55,06	51,65
$\dot{H}$	6,61	12,40

Die Analyse wurde so bewerkstelligt: Schmelzen mit doppelt-kohlensaurem Kali, Ausziehen mit Wasser, Zusatz

von Salmiak und kohlensaurem Ammoniak, Einengen und Eintrocknen mit Zusatz von kieselfreier Flussäuue. Das entstandene Borfluorkalium wurde zur Entfernung von etwas Fluormagnesium nochmals gelöst und nach des Verf. Methode (s. dies. Journ. LXX, 241) gewogen. Eisenoxyd wurde von Magnesia durch Salmiak und Ammoniak geschieden, Chlor in besonderer Probe, die mit reinem Kalicarbonat geschmolzen war, ermittelt.

Der Verf. ist der Ansicht, dass durch Glühen mit Soda jener Kalkstein auf Gewinnung der Borsäure, deren Betrag etwa 11 p.C. ausmacht, verwerthet werden könne, besser freilich, wenn zuvor durch Salzsäure der Kalk entfernt worden.

---

4) Anwendung der Ameisensäure statt der Essigsäure in der Photographie.

Es ist schon öfter vorgeschlagen worden, die Ameisensäure an Stelle der Essigsäure in der sogen. Hervorrufungsflüssigkeit anzuwenden, aber man hat nie genau die Bedingungen angegeben, unter welchen diese Abänderung im gewöhnlichen Verfahren zum Ziele führt.

Nach Versuchen von H. Claudet (Compt. rend. t. LV, p. 375) erhält man ausgezeichnete Resultate mit der Ameisensäure, wenn man die Silberlösung mit Salpetersäure ansäuert, während man bekanntlich bis jetzt stets eine möglichst neutrale Lösung verwendete.

Man setzt zu ½ Liter der Silberlösung, welche auf 2,27 Grm. salpetersaures Silberoxyd 31 Grm. Wasser enthält, 3 Tropfen concentrirte Salpetersäure und verwendet als Hervorrufungsflüssigkeit ein Gemisch aus 200 Grm. Wasser, 1,22 Grm. Pyrogallussäure, 26 Grm. Ameisensäure und 20 Grm. Alkohol. In einer neuen Silberlösung lässt man die Platte 3 Minuten, in gebrauchter dagegen 5—6 Minuten. Die Platte wird am empfindlichsten bei Anwendung eines frischen Silberbades. Das Bild tritt nach dem Uebergiessen mit obiger Hervorrungsflüssigkeit augenblicklich und namentlich in den weissen Stellen sehr glänzend hervor. Es ist viel intensiver als bei Anwendung von Eisenvitriol und

man bedarf zu seiner Erzeugung in der Camera einer 6 Mal kürzeren Zeit als nach dem bisherigen Verfahren mit neutralem Silberbad und einer Hervorrufungsflüssigkeit aus Pyrogallussäure und Essigsäure.

---

5) Vorläufige Mittheilung über eine neue Sauerstoffverbindung des Broms.

Von Dr. Hermann Kämmerer.

Im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen über die Sauerstoffverbindungen der Halogene*), versuchte ich die Einwirkung von Brom und Jod auf Ueberchlorsäure. Es findet in beiden Fällen sehr leicht eine Reaction statt. Man erhält, während Chlor entweicht, in dem einen Falle Ueberjodsäure in dem anderen eine der Ueberchlor- und Ueberjodsäure analog zusammengesetzte *Ueberbromsäure.*

Diese lässt sich auf dem Wasserbade ohne Zersetzung zu einer farblosen, öligen Flüssigkeit concentriren, und wird eben so wie die Ueberchlor- und Ueberjodsäure weder von Salzsäure zersetzt noch von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff reducirt.

Das *Kaliumperbromat*, welches man durch Vermischen concentrirter Lösungen von Ueberbromsäure und Aetzkali oder Chlorkalium als grosskrystallinischen Niederschlag erhält, ist in Wasser bedeutend löslicher als die analoge Chlorverbindung, aber viel unlöslicher als das bromsaure Kalium.

Das Baryumsalz, durch Zusammenfügen der wässrigen Lösungen von Ueberbromsäure und Chlorbaryum erhalten, erscheint als weisser, grobkörniger Niederschlag, der auch in siedendem Wasser nur sehr wenig löslich ist. Diesem sehr ähnlich und in Wasser gleichfalls sehr schwer löslich ist das überbromsaure Blei, während das Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser nur sehr spärlich aufgenommen wird, in siedendem aber sehr leicht sich löst und aus dieser Lösung beim Erkalten in langen das Licht stark brechenden Nadeln anschiesst.

*) Dies. Journ. LXXXV, 452.

In sehr geringen Mengen scheint sich die Ueberbromsäure auch im Destillate der wässrigen BrO_5 zu finden*), und desshalb einem kleinen Theile nach unzersetzt flüchtig zu sein.

Mit der ausführlicheren Untersuchung dieser Säure und ihrer Derivate bin ich zur Zeit beschäftigt.

Heidelberg, im September 1863.

---

6) Bemerkungen zu den „Beiträgen zur Kenntniss einiger Fluorverbindungen von L. Pfaundler“.

Von Dr. Hermann Kämmerer.

Da die negativen Resultate der unter angeführter Ueberschrift in diesem Journale (Bd. LXXXIX, p. 135 ff.) mitgetheilten Versuche die von mir gemachten Angaben über das Fluor zu widerlegen scheinen, erlaube ich mir über die Ursache des Misslingens jener Versuche Folgendes mitzutheilen.

Vorausgesetzt Herr Pfaundler habe wirklich reines Fluorsilber zu seinen Versuchen angewandt, so schliesst doch die Weise, in welcher er es mit Chlor und Brom in Contact brachte, keineswegs die Möglichkeit aus, dass dieses während des Beschickens und Zuschmelzens der Röhre in Berührung mit der atmosphärischen Luft nicht Wasser aus derselben aufnahm, ja es ist undenkbar, dass bei dem Versuche des Herrn Pfaundler das Brom nicht schon vor dem Verschliessen des Rohres, also noch in Gegenwart von atmosphärischer Luft, auf das Fluorsilber reagirt habe. Ob Chlor und Brom bei diesen Versuchen noch besonders von Chlor- und Bromwasserstoffsäure befreit wurden, die diesen auf gewöhnliche Art gewonnenen Elementen stets anhängen, hat Herr Pfaundler nicht erwähnt, und es ist demnach

---

*) Es sei hier gestattet, einen sinnentstellenden Druckfehler zu verbessern, welcher sich in einer früheren Mittheilung über die Sauerstoffverbindungen der Halogene findet; es heisst dort (dies. Journ. LXXXV, 453), dass man reine Bromsäure zweckmässig durch Einleiten von Chlor in wässriges Brom gewinne, während es heissen sollte: durch Einleiten von unterchloriger Säure in wässriges Brom.

anzunehmen, dass solche spurweise Verunreinigungen zu dem Misslingen seiner Versuche mit beitrugen.

Ein weiteres Hauptmoment unterscheidet die Versuche des Herrn Pfaundler von den meinigen; während ich bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur Jod auf Fluorsilber einwirken liess, operirte Herr Pfaundler bei der Temperatur schmelzenden Chlor- und Fluorsilbers. Es scheint, dass Herrn Pfaundler die überaus leichte Zersetzbarkeit des Fluorsilbers durch Brom bei gewöhnlicher Temperatur entgangen sei, denn sonst wäre nicht verständlich, warum Herr Pfaundler den bei der bekannten Tension der Bromdämpfe für den Experimentirenden nicht gefahrlosen Versuch machte, ein mit Brom erfülltes Rohr theilweise auf circa 400—500° C. zu erhitzen. Herr Pfaundler selbst beobachtete, dass das Glas nur an den erhitzten Stellen angegriffen wurde und machte es damit wahrscheinlich, dass erst bei den hohen Temperaturen, bei welchen er operirte, das Fluor das Glas angreife.

Die Vorstellungen, welche sich Herr Pfaundler über die Verwandtschaft des Fluors zum Silicium macht, und welche gegenwärtig die meisten Chemiker theilen, scheinen mir völlig ungegründet zu sein, denn wenn man aus den Eigenschaften eines gebundenen Elementes auf seine Affinitäten im isolirten Zustande schliessen wollte, würde man sich oft in grober Weise täuschen. Ich erinnere nur an die Affinität des Siliciums zum Sauerstoff im Siliciumwasserstoff, während das freie Silicium zu den schwieriger oxydirbaren Metallen zählt, und an die Verbindungen der schweren Metalle mit den Alkoholradicalen, in welchen alle diese Metalle, die sonst fast gar keine Affinität zum Sauerstoff haben unter gleichen Umständen, durch ihre grosse Verwandtschaft zu diesem zu den mit am schwierigsten darstellbaren Verbindungen werden.

Ich hoffe bald ausführlichere Mittheilungen über die Fortsetzung meiner Untersuchungen über das Fluor machen, und durch neue Versuche meine früheren Angaben bestätigen zu können.

XXVII.

eiträge zur Kenntniss der Kieselfluorverbindungen des Wasserstoffs, Kaliums und Natriums.

Von

Fr. Stolba in Prag.

1. Kieselfluorwasserstoffsäure.

abelle über das specifische Gewicht der Kieselfluorwasserstoffsäure bei verschiedenem Gehalt an (HFl, SiFl$_2$).

Temperatur = 17,5° C Wasser von 17,5° C = 1.

Procentgehalt an (HFl, SiFl$_2$)	Specif. Gew.	Procentgehalt an (HFl, SiFl$_2$)	Specif. Gew.
34,0	1,3162	21,5	1,1892
33,5	1,3109	21,0	1,1844
33,0	1,3056	20,5	1,1796
32,5	1,3003	20,0	1,1748
32,0	1,2951	19,5	1,1701
31,5	1,2898	19,0	1,1653
31,0	1,2846	18,5	1,1606
30,5	1,2794	18,0	1,1559
30,0	1,2742	17,5	1,1512
29,5	1,2691	17,0	1,1466
29,0	1,2639	16,5	1,1419
28,5	1,2588	16,0	1,1373
28,0	1,2537	15,5	1,1327
27,5	1,2486	15,0	1,1281
27,0	1,2436	14,5	1,1236
26,5	1,2385	14,0	1,1190
26,0	1,2335	13.5	1.1145
25,5	1,2285	13,0	1,1100
25.0	1,2235	12,5	1,1055
24,5	1,2186	12,0	1,1011
24,0	1,2136	11,5	1,0966
23,5	1,2087	11,0	1,0922
23,0	1,2038	10,5	1,0878
22,5	1,1989	10,0	1,0834
22,0	1,1941	9,5	1,0791

Procentgehalt an (HFl, $SiFl_2$)	Specif. Gew.	Procentgehalt an (HFl, $SiFl_2$)	Specif. Gew.
9,0	1,0747	4,5	1,0366
8,5	1,0704	4,0	1,0324
8,0	1,0661	3,5	1,0283
7,5	1,0618	3,0	1,0242
7,0	1,0576	2,5	1,0201
6,5	1,0533	2,0	1,0161
6,0	1,0491	1,5	1,0120
5,5	1 0449	1,0	1,0080
5,0	1,0407	0,5	1,0040

Die vorstehende Tabelle, welche nur bis zu 34 p.C (HFl, $SiFl_2$) reicht, da man es meist nur mit einer schwachen Säure zu thun hat, wurde auf Grundlage zweier Versuchs-reihen berechnet, wobei der Gehalt einer reinen Kiesel-fluorwasserstoffsäure von verschiedener Dichte mit aller Sorgfalt maassanalytisch bestimmt wurde.

Die zum Titriren gebrauchte Normalkalilauge war nicht allein im System vollkommen richtig, sondern zeigte auch auf Kieselfluor-Natrium und Kalium gestellt eine solche Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate mit den zu er-haltenden, dass sie mit Beruhigung angewendet werden konnte.

Zur Bestimmung der Dichte diente ein 50 Grm. Fläsch-chen, der Gehalt an (HFl, $SiFl_2$) wurde in genau gewogenen Antheilen der Säure bestimmt, und diese Bestimmungen der Dichte und des Gehalts wurden in einer zweiten Ver-suchsreihe bei Anwendung eines etwa 18 Grm fassender Pyknometers controlirt, wobei sich eine sehr gute Ueber-einstimmung der erhaltenen Resultate ergab.

Bei diesen Versuchen zeigte sich eine bemerkenswerthe Regelmässigkeit der Zunahme des specifischen Gewichts für je ½ p.C. (HFl, $SiFl_2$); so zeigte die Säure

von	0,5	p.C.	eine	Dichte	von	1,00400		
„	1,0	„	„	„	„	1,00800	Differenz	400
„	1,5	„	„	„	„	1,00202	„	402
„	2,0	„	„	„	„	1,01606	„	404
„	2,5	„	„	„	„	1,02012	„	406
„	3,0	„	„	„	„	1,02420	„	408

und so stetig, so dass diese Differenzen eine steigende *arithmetische* Reihe bilden, deren Differenz 2 beträgt.

Es lässt sich demnach die Dichte dieser Säure für den stets um ½ pC. steigenden Gehalt an ($HFl, SiFl_2$) unabhängig von obiger Tabelle nach der Formel berechnen:

$$\text{Dichte} = 1 + n \times 0{,}004 + \frac{2\,(n-2) + (n-2)\,(n-3)}{100000}$$

wo n diejenige Zahl bedeutet, die angiebt, das wievielste Glied von 0,5 pC. angefangen die Säure von dem betreffenden Gehalte bildet; so nimmt z. B. eine Säure von 15,5 pC. die $2 \times 15 + 1 = 31$. Stelle ein, und ihre Dichte würde sich also berechnen

$$D = 1 + 31 \times 0{,}004 + \frac{2 \times 29 + 29 \times 28}{100000} = 1{,}1327 \text{ wie oben.}$$

Bezüglich der Darstellung der zu diesen Versuchen verwendeten Säure muss ich noch folgendes angeben.

Sie wurde in Mineralwasserkrügen aus einem Theil Flussspath, einem Theil Quarzsand und 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Im Halse des Steinzeugkruges, der sich in einer Graphitschale oberhalb eines kleinen Windofens befand, war zunächst ein etwa 6 Zoll starkes Glasrohr (von einer Verbrennungsröhre) befestigt, welches mit trockenen erbsengrossen Bimssteinstückchen gefüllt war.

Damit diese nicht herausfielen, war das Rohr durch Umbiegen der Ränder unten entsprechend verengt.

Es ist besser, wenn das Rohr seitwärts gebogen anstatt gerade ist, da es sich im Verlaufe der Gasentwicklung nicht so sehr erhitzt. Das an diesem starken Rohre befestigte Gasleitungsrohr war der Art gebogen, dass es sich an die Wand des Trichters anlegte, über dessen mit einem Korke abgesperrter Spitze sich eine kleine Quecksilberschichte und darüber eine entsprechende Menge des Absorptionswassers befand.

Die Anwendung der Bimssteinsstückchen hat einen doppelten Zweck und zwar sollen die Tröpfchen derjenigen Flüssigkeit zurückgehalten werden, welche sich sonst besonders gegen Ende der Operation an dem Gasleitungsrohr absetzen und zur Abscheidung von so viel Kieselerde bei-

tragen können, dass selbst ziemlich weite Glasröhren verstopft werden, ferner soll die Schwefelsäure zurückgehalten werden, welche mitunter von dem sich stürmisch entwickelnden Gase fortgerissen wird. Da eine durch die ausgeschiedene Kieselsäuere dickbreiig gewordene Kieselflusssäure selbst beim Umrühren leicht Gas unabsorbirt entweichen lässt, so schöpfte ich die Kieselgallerte mittelst eines kleinen Mousselinsiebes von 1 Zoll Durchmesser und Tiefe ab, welches an einen ringförmig gebogenen starken Platindrath angenäht war.

Diese Kieselgallerte wurde auf einem sauberen Leinenfilter stetig gesammelt, abgepresst und die ablaufende Flüssigkeit der anderen Kieselflusssäure wieder zugefügt u. s. w., und auf diese Art eine sehr starke Kieselflusssäure erhalten.

Ein zweites Verfahren, eine schwache Kieselflusssäure zu concentriren, dessen ich mich ebenfalls bediente, besteht im Eindampfen derselben in einer Platinschale.

Ich setzte dasselbe so lange fort, bis sich merklich Nebel von Kieselfluorgas entwickelten — alsdann wurde der Flüssigkeit, um die gebildete Flusssäure zu sättigen, gallertartige Kieselerde, (die trockene pulverige wird nur sehr langsam benetzt), welche bei der Bereitung der Säure erhalten worden war, zugesetzt und die Säure nach 48 Stunden von der Kieselerde abfiltrirt.

Mochte nun die reine Säure auf diese oder jene Art dargestellt worden sein, so ergab sie für gleiche Dichten gleiche Gehalte.

2. Kieselfluorkalium.

Löslichkeit, Verhalten beim Verdampfen, specifisches Gewicht. Sowohl durch Eindampfen von 50 Grm. als auch durch Maassanalyse von 150 Grm. einer Lösung, die 1 Jahr über dem Salze gestanden hatte, war ich früher zu dem Resultate gelangt, dass 1000 Theile einer solchen Lösung 1,02 *Theile* des Salzes bei (17,5° C.) enthielten.

Bei Wiederholung dieser Versuche fand ich nun die Löslichkeit je nach dem Verfahren bei der Bereitung der Lösung etwas verschieden.

Wurde nämlich eine kalt gesättigte Lösung so bereitet, dass die kochend gesättigte Salzlösung über dem Salz erkalten gelassen und nach ein oder mehreren Tagen, nachdem sie vorher mehrere Stunden hindurch bei der Normaltemperatur von 17,5° C erhalten worden war, der Salzgehalt bestimmt, so erhielt ich dasselbe Resultat wie oben. Wurde jedoch dieselbe Lösung bei der Normaltemperatur etwa $^1/_2$ Stunde lang entweder durch Schütteln oder durch fleissiges Umrühren mittelst eines Glasstabes mit einem Ueberschusse des Salzes in innige Berührung gebracht, so fand ich den Salzgehalt der durch ein trockenes Filter filtrirten Lösung constant grösser. Alsdann hinterliessen nämlich 100 Grm. der Lösung 0,120 Grm. des Salzes, und 50 Grm. einer anderen ebenso bereiteten Lösung hiermit vollkommen übereinstimmend 0,060 Grm. des Salzes. Hieraus ergiebt sich, dass nun in 1000 Theilen der Lösung 1,20 des Salzes enthalten sind, oder dass sich 1 Theil des Salzes in 833,1 Theilen Wasser von 17,5° C. löst.

Beim Eindampfen dieser Lösung scheidet sich das Salz an den Wänden der Platinschale in *zahlreichen parallelen ringförmigen Streifen* ab, eine Erscheinung, die vielleicht kein anderes Salz *so schön* zeigt; nur am Boden der Platinschale finden sich keine Streifen, dafür aber kleine glänzende Krystalle. Je langsamer übrigens eine solche Lösung verdampft wird, desto schöner ist der Absatz.

Bekanntlich ist es eine Seltenheit bezüglich der Angaben über Löslichkeit der Salze und der Dichte ihrer gesättigten Lösung recht übereinstimmende Resultate zu finden.

Ich habe in dieser Beziehung sowohl vor einigen Jahren als auch jetzt zahlreiche Versuche an Salzen von allen Graden der Löslichkeit angestellt und mich bemüht bei derselben Temperatur übereinstimmende Resultate für die Dichte ihrer gesättigten Lösungen, deren man sich als ein Kriterium der vollkommenen Sättigung bedienen kann, zu *erhalten.*

Ich erhielt übereinstimmende Resultate nur dann, wenn die auf diese oder jene Art erhaltene Lösung bei der Versuchstemperatur vorher unter fleissigem Umrühren mit einem Ueberschusse des feingepulverten Salzes in innige Berührung kam, wobei sowohl eine übersättigte Salzlösung ihren Ueberschuss leicht abgeben kann, als auch eine zu wenig gesättigte Gelegenheit hat sich vollkommen zu sättigen. Die Lösungen müssen hernach durch getrocknete Filter filtrirt werden. Eine Lösung deshalb für vollkommen gesättigt zu halten, weil sie Monat- ja Jahrelang über dem Salze gestanden, mag nur für Salze gelten bei denen die Löslichkeit von der Temperatur nicht sonderlich abhängt, wie z. B. beim Kochsalze; sonst ist diese Annahme unrichtig. Da sich nämlich die Temperatur während aller Jahreszeiten nicht nur im Freien sondern auch in den Arbeitslocalitäten während der Tages- und Nachtzeit um einige, bisweilen viele Grade ändert, so geschieht es, wie ich mich an Lösungen von Kupfervitriol, Glaubersalz, Salpeter u. s. w. überzeugte, sehr leicht, dass während dieser Abkühlung ein Theil des Salzes herauskrystallisirt; steigt nun auch hernach die Temperatur der Lösung so löst sich die entsprechende Salzmenge doch nicht gänzlich auf, weil die Flüssigkeitsschichte über den Krystallen unbewegt ruht, weil diese vermöge ihrer glatten Flächen der Löslichkeit besser widerstehen und weil auch Lösungen, die nahezu gesättigt sind, den Salzrest sehr träge aufnehmen. Solche Lösungen zeigen alsdann, auch wenn sie in flachen Gefässen gestanden hatten, eine zu geringe Dichte.

Was den Gehalt einer kochend gesättigten Salzlösung anbelangt so hinterliessen mir bei einem Versuch

	37,06 Grm. der Lösung	0,350 Grm. Salz	
bei einem anderen	33,98 „ „ „	0,322 „ „	

hiernach berechnet sich

dass 1000 Theile der Lösung 9,47
1000 „ „ „ 9,44 Salz enthalten,

also löst sich im Mittel bei Siedhitze 1 Theil des Salzes in 104,8 Wassers auf.

Das specifische Gewicht des Kieselfluorkaliums habe ch mittelst seiner gesättigten Salzlösung, deren Dichte ,0006 beträgt zu 2,6655 — 2,6649 (17,5° C.) gefunden. Es t hierbei nothwendig, das Salz vorher fein zu zerreiben, reil die Klümpchen, die das Salz sonst bildet, wie sich us ihrer weissen Farbe ergiebt, von der Flüssigkeit nicht urchdrungen werden und Luftbläschen einschliessen können rodurch das Resultat ungenau wird.

3. Kieselfluornatrium.

Löslichkeit, Anwendung als Reagens auf Kalisalze, specifisches iewicht. Das Kieselfluornatrium scheint, im Gegensatz zum Kaliumsalze sehr übersättigte Salzlösungen bilden zu könen; denn bringt man eine grössere Quantität einer solchen ösung, die selbst einige Tage über dem Salze gestanden at, in eine leere Flasche und schüttelt, so scheidet sich alz aus; bestimmt man die Dichte der Lösung, schütelt hernach mit einem Theile des Salzes und bestimmt un wieder das specifische Gewicht für dieselbe Temperaur, so findet man es kleiner.

Ich fand die Dichte einer vollkommen gesättigten mit 'orsicht bereiteten Lösung zu 1,1068 (17,5°C.); und es hinerliessen von derselben beim Eindampfen

100 Grm. 0,648 Grm. des Salzes
50 „ 0,324 „ „ „

lglich enthalten 1000 Theile der Lösung 6,48 Theile des alzes und daher löst sich 1 Theil des Salzes in 153,3 Vasser von (17,5° C.) auf. Mit Bezug auf den Gehalt einer ochend gesättigten Lösung, eine solche siedet etwas über 01° C., fand ich, dass

4,614 Grm. der kochend gesättigten Lösung 0,828 Grm. und
5,784 „ „ „ „ „ 0.860 „ des

ialzes enthielten, folglich befanden sich in

1000 Theilen der Lösung 23,92
1000 „ „ „ 24,03

Theile des Salzes, also löst sich im Mittel 1 Theil Kieselluornatrium in 40,66 Wassers von der entsprechenden Temperatur auf.

Da das Kieselfluornatrium bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser mehr als 5 mal löslicher ist als das Kieselfluorkalium, so kann man sich einer gesättigten Lösung dieses Salzes unter Umständen mit Vortheil als Reagens auf Kalisalze bedienen.

Lösungen die Kali enthalten, nicht zu verdünnt sind und *neutral* oder schwach sauer reagiren (alkalische zerlegen die Kieselfluormetalle) geben nämlich mit dieser Lösung zersetzt, einen *opalisirenden* Bodensatz ven Kieselfluorkalium, der auf einem Filterchen gesammelt und je nach seiner Quantität mit Wasser oder schwachem Weingeist ausgewaschen und mittelst eines Platindrathes in die Gas- oder Spiritusflamme gebracht, dieselbe sehr schön *blauviolett* färbt, da die Kieselfluormetalle der Alkalien (resp. die aus demselben enstehenden Fluormetalle) ausgezeichnet schöne Flammenfärbungen geben.

So charakteristisch diese beiden Reactionen sind, so ist leider die Empfindlichkeit der ersteren Reaction dadurch begränzt dass das Kieselfluornatrium schwer löslich ist; wendet man wenig des Fällungsmittels bei schwachen Lösungen der Kalisalze an, so ist die Fällung undeutlich, nimmt man viel, so kann die Flüssigkeitsmenge so viel betragen, dass das etwa gebildete Kieselfluorkalium sich nicht ausscheiden kann, es kommt alles auf die *Concentration* des Kalisalzes an.

Auch die Lösungen des Kieselfluornatriums setzen beim Verdampfen das Salz in *concentrischen* Ringen ab, die Erscheinung zeigt sich desto deutlicher je langsamer man verdampft, ist jedoch nie so schön wie beim Kieselfluorkalium.

Die am Boden befindlichen Krystalle sind viel grösser als die des Kieselfluorkaliums, gut ausgebildet und sehr glänzend. Die Dichte des Kieselfluornatriums fand ich mittelst der kalt gesättigten Lösung zu 2,7547 (17,5° C.)

XXVIII.
Einige molybdänsaure und wolframsaure Salze.

Die noch wenig bekannten wasserfreien Salze der Molybdänsäure und Wolframsäure mit alkalischen Erden und Oxyden der schweren Metalle hat Dr. H. Schultze (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 49.) durch Zusammenschmelzen des molybdänsauren und wolframsauren Natrons mit dem betreffenden Metallchlorid und überschüssigem Kochsalz dargestellt.

Die molybdänsauren Salze krystallisiren weniger gut wie die wolframsauren, aber wie diese in zwei Krystallsystemen, nämlich das Kalk-, Baryt-, Strontian- und Zink-Salz im quadratischen, das Cadmium-, Kobalt-, Nickel-, Eisen- und Manganoxydul-Salz im monoklinen oder vielleicht im rhombischen System mit monoklinem Habitus.

Die Analyse der Salze geschah durch Kochen mit Salzsäure oder mit Sodalösung, wodurch sie gleicherweise leicht zersetzt werden. Bei der Berechnung wurde das Aeq. des Mo=46 angewendet.

Molybdänsauer Baryt, $\dot{\mathrm{Ba}}\dddot{\mathrm{Mo}}$. Gefunden 51,93 $\dot{\mathrm{Ba}}$, berechnet 52,23. Bereitet durch Schmelzen von 2 Th. molybdäns. Natron, 6 Th. Chlorbaryum und 4 Th. Kochsalz bildet es ein krystallinisches Pulver, mit 2 Th. Kochsalz ziemlich grosse quadratische Prismen.

Das *Strontiansalz* (nicht analysirt) bildete ebenfalls weisse quadratische Prismen. Bereitung: 1 Th. molybd. Natron, 2 Th. Chlorstrontium und 2 Th. Kochsalz.

Das *Kalksalz*, $\dot{\mathrm{Ca}}\dddot{\mathrm{Mo}}$, gefunden 28,47 p.C. $\dot{\mathrm{Ca}}$, berechnet 28,57. Mikroskopische, weisse, quadratische Prismen. Bereitung: 1 Th. molybdäns. Natron, 3 Th. Chlorcalcium und 2 Th. Kochsalz.

Das *Zinksalz*, $\dot{\mathrm{Zn}}\dddot{\mathrm{Mo}}$, gefunden 36,33 p.C. $\dot{\mathrm{Zn}}$, berechnet 36,70. Gelblich weisse quadratische Prismen und Combinationen des Quadratoktaëders mit dem Prisma. Vor dem Löth-

rohre unzersetzt zu einer röthlichen Masse schmelzbar. Bereitung: 1 Th. molybd. Natron, $1\frac{1}{2}$ Th. Chlorzink und 3 Th. Kochsalz.

Das *Cadmiumsalz*, $\dot{C}d\dddot{M}o$, gef. 46,88 p.C. $\dot{C}d$, berechnet 47,68. Gelbe, glänzende, zerfressene Blättchen. Bereitung: 1 Th. molybd. Natron, $3\frac{1}{2}$ Chlorcadmium, 3 Th. Kochsalz.

Das *Bleisalz*, durch Schmelzen von 1 Th. reinem molybd. Natron mit 3 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz erhalten, ist rein weiss, wie das aus Lösungen gefällte Salz, wenn aber das Natronsalz nur eine Spur phosphorsaures Natron enthält, so werden die Bleisalzkrystalle gelb, wie das natürliche Gelbbleierz und wie das von Manross (s. dies. Journ. LVIII, 55) dargestellte künstliche Gelbbleierz.

Das in der Nähe von Rothbleierz vorkommende, stark gefärbte Gelbbleierz veranlasste den Verf. Versuche zu machen, ob diese verschieden krystallisirenden beiden Bleisalze sich zusammenschmelzen lassen und daraus Krystalle in der Form des Gelbbleierzes resultiren würden. Er schmolz daher

a) 1 Th. molybdäns. Natron mit 0,4 Th. chroms. Kali, 4 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz,
b) 1 Th. molybdäns. Natron mit 0,6 Th. chroms. Kali, 6 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz.
c) 1 Th. molybdäns. Natron mit 0,8 Th. chroms. Kali, 6 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz.
d) 1 Th. molybdäns. Natron mit 1 Th. chrom. Kali, 6 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz.
e) 1 Th. molybdäns. Natron mit $1\frac{1}{2}$ Th. chroms. Kali, 8 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz.
f) 1 Th. molybdäns. Natron mit 2 Th. chroms. Kali, 6 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz.
g) 1 Th. molybdäns. Natron mit 3 Thl. chroms. Kali, 10 Th. Chlorblei und 2 Th. Kochsalz.
h) 1 Th. molybdäns. Natron mit 10 Th. chroms. Kali, 24 Th. Chlorblei und 8 Th. Kochsalz.

davon gaben a—c und g—h homogene Salze, die andern waren Gemische. Die Salze a—c waren [illegible]

und von der Form des Gelbbleierzes, während g u. h trotz der vorherrschenden Chromsäure eine gelbe Farbe besassen. Analysirt wurden beide nicht, aus den Zusammenmischungsverhältnissen aber schliesst der Verf., dass im äussersten Fall (c) noch 42 p.C. des monoklinen chromsauren Bleioxyds in die quadratische Form des Gelbbleierzes eintreten können, während 27 p.C. molybdänsaures Blei (g) in die monokline Form des Bleierzes eingehen.

Das *Nickelsalz* lieferte bei wechselnden Mischungsverhältnissen lauchgrüne und citronengelbe Krystalle. Die ersteren waren monoklinisch und schienen das verlangte Nickelsalz zu sein.

Das *Kobaltsalz* bildet mikroskopische, anscheinend monokline und graugrüne Krystalle. Bereitung 1 Th. molybdäns. Natron, 2 Th. Chlorkobalt, 2 Th. Kochsalz.

Das *Manganoxydulsalz* hinterbleibt in schmutzig gelben Tafeln von dem Ansehen des Bitterspaths, die vor dem Löthrohr schmelzen und zu braunen Nadeln erstarren. Zusammensetzung: $\dot{M}n\dddot{M}o$, gef. 32,47 p.C. $\dot{M}n$, berechnet 33,65. Bereitung: 1 Th. molybdäns. Natron, 3 Th. Manganchlorür, 2 Th. Kochsalz. Hierbei bilden sich gleichzeitig in geringer Menge durchscheinende, rothbraune säulenförmige Krystalle, die von Salzsäure nicht angegriffen werden und beim Erhitzen zu einem gelben Pulver zerfallen.

Das *Eisenoxydulsalz*, $\dot{F}e\dddot{M}o$, gef. 34,74 p.C. $\dot{F}e$, berechnet 33,96 p.C. Dunkelbraune monokline Prismen. Bereitung: 1 Th. molybdäns. Natron, 3 Th. Eisenchlorür, 2 Th. Kochsalz.

Eisenoxydul- und Manganoxydul-Doppelsalz. Gleiche Theile Eisen- und Manganchlorür liefern monokline blutrothe Tafeln, weniger Eisenchlorür hellere Krystalle. Diese sind nicht wie die vierfachen Salze der betreffenden Basen beständig, sondern oxydiren sich in kochendem Wasser.

Wolframsaurer Strontian bildet weisse durchscheinende Krystalle von der Form des Ssheelbleierzes. Bereitung: 1 Th. wolframsaures Natron, 2 Th. Chlorstrontium, 2 Th. Kochsalz.

Wolframsaures Kupferoxyd. Beim Schmelzen von 2 T wolframsauren Natron, 3 Th. Kupferchlorür (soll wohl heiss Kupferchlorid) und 4 Th. Kochsalz erhielt man nach B handlung der Schmelze mit verdünnter Salpetersäure zweierlei Salze: weisse durchscheinende quadratische Prism und gelbbraune Krystalle.

Wolframsaures Nickeloxydul, $\dot{N}i\dddot{W}$, gefunden 24,88 p Ni, berechnet 24,47. Bereitung: 1 Th. wolframsaures N tron, 2 Th. Chlornickel und 2 Th. Kochsalz. Gut aus bildete braune durchscheinende rhombische Prismen m gerader Endfläche, sehr glänzend, Strich gelb.

Wolframsaures Kobaltoxydul, $\dot{C}o\dddot{W}$, gefunden 24,92 p Co, berechnet 24,67 p.C. Bereitung: 1 Th. wolframsau Natron, 2 Th. Kobaltchlorür, 2 Th. Kochsalz. Blaugr durchscheinende rhombische Prismen. Strich blau.

XXIX.

Ueber die Darstellung von Uebermanga säure

giebt M. A. Terreil (Bull. de la Soc. chim. de Paris Chem. News, August 2, 1862) einige neue Thatsachen beschreibt einige neue Eigenschaften dieser Säure*).

Man löst übermangansaures Kali in reiner Schw säure, welche ungefähr mit einem halben Aequiv Wasser verdünnt ist, wobei Sorge zu tragen ist, dass Temperatur nicht zu hoch steigt. Die gelblichgrüne lösung bringt man in eine Retorte, welche mit einer gekühlten Vorlage communicirt. Bei diesem Apparat fen weder Korke, noch andere organische Substanzen gewandt werden. Die Retorte wird in ein Wasserbad gebracht und auf eine Temperatur erwärmt, die 60—7 nicht überschreiten darf. Der Apparat füllt sich als

*) S. übrigens Böttger's frühere Mittheilungen d. J. XC.

mit violetten Dämpfen, welche den Joddämpfen gleichen und diese Dämpfe verdichten sich alsbald im Halse der Retorte zu einem dicken Oel von schwarzgrüner Farbe, welches weder Schwefelsäure noch Chlor enthält. Diess ist Uebermangansäure.

Es ist schwierig, eine grosse Quantität dieser Säure auf einmal darzustellen. Zu einer gewissen Zeit nämlich, wenn das Quantum der überdestillirten Säure anfängt beträchtlich zu werden, zersetzt sie sich immer freiwillig unter geringer Detonation. Dabei bildet sich ein schwarzbrauner fester Körper von ausserordentlicher Leichtigkeit, welcher die Eigenschaften des Manganoxyds besitzt.

Setzt man die schwefelsaure Lösung von übermangansaurem Kali einige Zeit der feuchten Luft aus oder besser wenn man ihr einige Tropfen Wasser zufügt, so sieht man bald auf der Oberfläche der Flüssigkeit die Uebermangansäure in Form öliger Tropfen von schwarzgrünem Metallglanz herumschwimmen; bisweilen erstarren dieselben und fallen zu Boden. Es hält in diesem Falle schwer, die Uebermangansäure von Schwefelsäure, welche sie verunreinigt, zu trennen; aber sie kann in diesem Zustande zu den weiter unten beschriebenen Oxydationsexperimenten gebraucht werden.

Uebermangansäure ist also ein dickes Oel von schwarzgrüner Farbe und metallischem Schein; sie scheint der Erstarrung fähig zu sein. Sie hat eine grosse Verwandtschaft zum Wasser; ihre wässrige Lösung ist violett und hält sich verdünnt und frei von Staub ziemlich gut.

Wenn übermangansaures Kali plötzlich erhitzt wird, so detonirt es; wird es aber mässig erwärmt, so verflüchtigt sich ein Theil unter Bildung von violetten Dämpfen, welche einen sehr unangenehmen metallischen Geruch besitzen. Uebermangansäure ist vielleicht das kräftigste bekannte Oxydationsmittel. Sie entzündet augenblicklich Papier und Alkohol, letzteren unter Explosion. Bei diesen Verbrennungen bilden sich in Folge der Flüchtigkeit der Uebermangansäure immer violette Dämpfe. In Berührung mit fetten Körpern *detonirt sie* plötzlich unter Ausstrahlung *eines schön weissen Lichtes.* Wegen der in diesem Falle

wirklich heftigen Detonation muss man nur wenig Säure nehmen.

Giesst man einige Tropfen einer Lösung von schwefligsaurem Kali auf Uebermangansäure, so tritt unter Entbindung von Licht eine sehr lebhafte Reaction ein. Eine grosse Menge von Säure entweicht dabei in Form von violetten Dämpfen, welche in der Luft reducirt werden und in Form brauner, sehr leichter Flocken niederfallen.

Die Uebermangansäure ist in concentrirter Schwefelsäure ein wenig löslich; die Lösung ist grün. Ihre Lösung in Schwefelsäure mit 3 Aeq. Wasser ist violett. Es scheint demnach eine wasserfreie und wasserhaltige Uebermangansäure zu existiren.

Die Unbeständigkeit der Uebermangansäure hat bisher den Verf. verhindert, ihre Zusammensetzung zu bestimmen.

XXX.

Die Atomgewichte von Nickel und Kobalt.

Die Beobachtung, dass bei dem Glühen des Kobaltoxyds an der Luft die gewöhnlich als Co_3O_4 angenommene Verbindung nur zufällig, nicht immer entstehe, dass dagegen in hinreichend hoher Gebläsetemperatur und bei vorsichtig geleiteter Abkühlung stets Kobaltoxydul rein erhalten werde, hat Dr. W. J. Russel veranlasst, neue Atomgewichtsbestimmungen des Kobalts und Nickels vorzunehmen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 322).

Die Bedingungen für die Gewinnung des reinen Kobaltoxyduls in wägbarer Form sind: Glühen des schwarzen Oxyds in möglichst hoher Temperatur (Gebläselampe) in einem Strom Kohlensäure und Erkaltenlassen in diesem Gas. Das schwarze Oxyd geht dabei in einen braunen Körper über, welcher das reine Oxydul von constanter Zusammensetzung, bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig und erst nach Wochen veränderlich, nur sehr wenig hygroskopisch

pisch und darum wohl geeignet ist, zur Atomgewichtsbestimmung zu dienen. Diese führte der Verf. aus, indem er das fragliche Oxydul in einem kleinen Platintigel, der in einem grösseren auf einer Thonplatte stand, im Wasserstoffstrom reducirte und den Gewichtsverlust bestimmte. Dass hierbei alle möglichen Vorsichtsmaassregeln, und welche rücksichtlich der Reinheit der anzuwendenden Materialien getroffen worden, beschreibt der Verf. ausführlich im Original, worauf wir verweisen; nur in Bezug auf die Reinheit des schwarzen Kobaltoxyds entlehnen wir dessen Darstellungsmethode. Es wurde käufliches schwarzes sogen. reines Kobaltoxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst, zur Trockne gedampft und längere Zeit stark erhitzt, dann der Rückstand in Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst (Abscheidung der Kieselsäure), viel schweflige Säure eingeleitet und nach hinreichendem Kochen völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt (Abscheidung des Arsens). Entfernung des Eisens durch Ammoniak, Verwandlung der rückbleibenden Metalle in Sulfurete und Digestion dieser mit verdünnter Salzsäure (Entfernung des Mangans). Schliesslich Ueberführung in Claudet's Salz, welches umkrystallirt, zuerst in Luft, dann in Wasserstoff geglüht, in Salpetersäure gelöst und nach dem Eintrocknen stark geglüht wurde. Das so resultirende schwarze Kobaltoxyd diente zur Darstellung des Kobaltoxyduls. Nach Vollendung einer Versuchsreihe wurde das restirende Oxyd einem abermaligen ähnlichen Reinigungsprocesse unterworfen und dieses ein drittes Mal wiederholt.

Es gaben diese verschiedenen Portionen ein Oxydul mit folgendem procentigen Gehalt an Metall.

I.	Mittel aus 5 Versuchen (Grenzen 78,614 .. 78,550)	78,588
II.	No. I zwei Mal gereinigt. Mittel aus 3 Versuchen (Grenzen 78,603 .. 78,591)	78,595
III.	No. I drei Mal gereinigt. Mittel aus 2 Versuchen	78,592
IV.	No. II ein Mal gereinigt. Mittel aus 2 Versuchen	78,597
V.	No. III aus 3 Versuchen	78,593
	Mittel	78,5926

Daraus Aequivalent des Kobalts 29,370.

Das zur Atomgewichtsbestimmung dienende Nickeloxydul wurde in salzsaurer Lösung zunächst von Kiesel-

säure und Arsen etc. wie das Kobalt befreit, hiera
dünnt mit Chlorgas und kohlensaurem Baryt behand
letztere durch Schwefelsäure entfernt, das Nickeloxy
reine (aus der Aethyloxydverbindung dargestellte) Ox
gebunden, aus Ammoniak krystallisirt, gewaschen e
glüht, schliesslich in Salpetersäure gelöst, eingetrock
durch Glühen zersetzt. Das so bereitete Nickeloxy
von constanter Zusammensetzung, wenn es über d
bläselampe geglüht ist, sonst giebt es, wie das Kob
dul behandelt, bei der Behandlung mit Salzsäure Chl
und zwar muss das Glühen recht lange andauern u
möglichster Intensität sein, auch das Oxydul bisweil
gerührt werden. Dabei vermindert sich sein Vol
trächtlich und seine Farbe wird schön grün. Ein
Kohlensäure ist nicht erforderlich, weil das Nickel
während des Erkaltens keinen Sauerstoff aufzunehm
neigt ist; dagegen ist er oder ein Strom Luft zweck
um der reducirenden Einwirkung der Flammengase
beugen.

Auf ähnliche Weise wie beim Kobalt wurden d
ben mehrfach gereinigt und solche lieferten folgende
centgehalt an

		N
No. I.	Mittel aus 3 Versuchen (Grenzen 78,584 .. 78,608	7
„ II.	No. I 3 Mal gereinigt. Mittel aus 3 Versuchen (Grenze 78,581 .. 78,589)	7
„ III.	1 Mal gereinigt. Mittel aus 3 Versuchen (Grenze 78,616 .. 78,588)	7
„ IV.	No. III 2 Mal gereinigt. Mittel aus 4 Versuchen (Grenze 78,597 .. 78,588)	7
		7

Daraus Aequivalent des Nickels 29,369.

Demnach würden die Atomzahlen des Nicke
Kobalts gleich sein, während Schneider (dies.
LXXII, 46) für das Aeq. des Nickels 29, das des I
aber = 30 fand.

XXXI.

eber eine neue Reihe von Metalloxyden.

Von

H. Rose.

us d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Juli 1863.)

Dass das allgemein angenommene Atomgewicht des lbers um die Hälfte verringert werden muss, ergiebt sich s dem Gesetze, dass die specifische Wärme der einfachen örper sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte verhalte, d aus dem des Isomorphismus. Dass man aber dessen geachtet das alte Atomgewicht des Silbers beibehält, hat rzüglich darin seinen Grund, dass durch die Annahme nes um die Hälfte verringerten Atomgewichtes manche erbindungen des Silbers eine ganz ungewöhnliche Zusammensetzung erhalten. Das Silberoxydul müsste dann nämlich gegen ein Atom Sauerstoff nicht weniger als 4 At. Silber enthalten. Wenn aber einer Verbindung eine so ungewöhnliche Zusammensetzung zugeschrieben wird, wie dem Silberoxydul, so wird eine solche Annahme so lange bezweifelt, bis analoge Verbindungen entdeckt sind, deren Zusammensetzung auf keine andere Weise gedeutet werden kann.

Ich habe mir desshalb Mühe gegeben, Oxyde von gleicher Zusammensetzung, wie sie das Silberoxydul hat, darzustellen, und es ist mir gelungen, bei dem Kupfer eine Oxydationsstufe zu erhalten, die noch einmal so viel Kupfer gegen Sauerstoff enthält, als das Kupferoxydul, und daher mit dem Silberoxydul gleich zusammengesetzt ist. Ein ähnliches Oxyd habe ich beim Quecksilber noch nicht darstellen können, aber ich habe dazu Hoffnung. Uebrigens scheint die Zahl der Oxyde von dieser Zusammensetzung nicht *klein zu sein.*

Ich schlage vor, die Oxyde von der Zusammensetzung $4M + O$ *Quadrantoxyde* zu nennen.

Das *Kupferquadrantoxyd* ist von grüner Farbe. So lange es frisch ist, ist es von ausserordentlich leichter Oxydirbarkeit, und seine Bereitung ist daher mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Ist es aber unter Wasser beim völligen Ausschluss der Luft längere Zeit aufbewahrt worden, so scheint es der oxydirenden Einwirkung der Luft mehr zu widerstehen. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es so zersetzt, dass 3 At. Kupfer sich metallisch ausscheiden, während sich ein Atom schwefelsaures Kupferoxyd bildet. Wird es mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so bildet sich in den ersten Augenblicken ein dunkler Körper, wahrscheinlich Kupferquadrantchlorid; nach dem Schütteln scheidet sich aber metallisches Kupfer aus, das sich mit einer Schicht von weissem Kupferchlorür belegt, die sich aber durch ferneres Schütteln in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure auflöst. — Uebergiesst man das grüne Kupferquadrantoxyd mit Schwefelwasserstoffwasser, so bildet sich Kupferquadrantsulfuret von schwarzer Farbe, das lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Bleibt dasselbe längere Zeit mit dem Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs in Berührung, so entwickelt sich Wasserstoffgas und das Quadrantsulfuret geht in eine höhere Schwefelungsstufe über. — Beim Uebergiessen des Quadrantoxyds mit wässriger Cyanwasserstoffsäure bildet sich Kupferquadrantcyanid von schwarzer Farbe; dasselbe löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht unter Entwickelung von rothen Dämpfen in verdünnter Salpetersäure auf; die Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen starken Niederschlag von weissem Cyansilber. Wird das Kupferquadrantcyanid mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd übergossen, so bildet sich eine blaue Lösung, und es scheidet sich eine braunschwarze Mengung von Cyansilber mit metallischem Kupfer aus.

Wird das Kupferquadrantoxyd mit Ammoniak übergossen, so wird es nicht davon aufgelöst, wodurch es sich [illegible]h vom Kupferoxydul und vom Kupferoxyd unter-

scheidet. Wird das Gemenge einem auch nur beschränkten Luftzutritt ausgesetzt, so bedeckt sich das grüne Quadrantoxyd zuerst mit einer gelben Haut von Kupferoxydul, und nach und nach färbt sich die überstehende Flüssigkeit bläulich. Dasselbe geschieht auch, wenn eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak angewandt wird.

Es ist Bunsen gelungen, den Chlorverbindungen der alkalischen Metalle, namentlich dem Chlorkalium, dem Chlorrubidium und dem Chlorcäsium Chlor durch Elektrolyse zu entziehen, und sie in niedrigere Chlorverbindungen von intensiv smalteblauer Farbe zu verwandeln. Man kann indessen das Kaliumsubchlorür auch ohne Hülfe der Elektricität sehr leicht durch Zusammenschmelzen von Kalium und Chlorkalium in einem Strome von Wasserstoffgas darstellen.

Mit grosser Wahrscheinlichkeit kann man annehmen, dass diese Subchlorüre halb so viel Chlor enthalten, als die Chlormetalle, aus denen sie dargestellt sind. Aber die Oxyde und Chloride der alkalischen Metalle enthalten zwei Atome Metall in ihrer Zusammensetzung, und die Atomgewichte derselben müssten eigentlich um die Hälfte verringert werden. Dann sind aber die alkalischen Subchlorüre Quadrantchloride, denen wahrscheinlich auch alkalische Quadrantoxyde entsprechen, die aber wohl schwer darzustellen sein werden.

XXXII.
Ueber die isomeren Modificationen der Titansäure, nebst Beschreibung einiger neuen Titanverbindungen.

Von

Dr. Rudolf Weber.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Juli 1863.)

Das verschiedene Verhalten der Niederschläge von Titansäurehydrat, welche entweder durch Fällen einer sauren Auflösung von Titansäure durch Alkalien, oder durch Kochen einer verdünnten Titansäurelösung erhalten werden, hat wohl zu der Ansicht geführt, dass hier ähnliche Verschiedenheiten wie bei den isomeren Zinnsäuren obwalten, und dass die durch Alkali gefällte lösliche Titansäure der gewöhnlichen Zinnsäure, die durch Kochen ausgeschiedene, fast unlösliche Säure, der Metazinnsäure entspreche.

Diese Säuren unterscheiden sich indessen nur dadurch, dass erstere in Säuren sehr leicht, die anderen dagegen nur sehr wenig löslich ist, während bekanntlich der Unterschied der genannten Zinnsäuren darin liegt, dass die Lösungen der Metazinnsäure durch verdünnte Schwefelsäure, durch concentrirte Salzsäure gefällt werden, welche Säuren in den Lösungen der gewöhnlichen Zinnsäure keine Niederschläge erzeugen.

Die nachstehend mitgetheilten Versuche weisen darauf hin, dass die Titansäure in einem Zustande auftreten kann, wo sie die vorgedachten charakteristischen Eigenschaften der Metazinnsäure zeigt und sich vollkommen analog derselben verhält.

Wenn man die klare verdünnte Auflösung des flüchtigen Titanchlorids in Wasser einige Augenblicke zum Kochen erhitzt, wobei die Lösung schwach opalisirend wird, aber eine wesentliche Aussonderung von Titansäure nicht erfolgt,

so wird in der erkalteten Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure ein dicker, weisser Niederschlag erzeugt, der selbst in einem grossen Ueberschuss der zugesetzten Säuren unlöslich ist. Einen ähnlichen Niederschlag erzeugt Salpetersäure, desgleichen Schwefelsäure. Der durch letztere Säure bewirkte Niederschlag ist in einem gewissen Ueberschuss der Säure wieder löslich. Auch Essigsäure und Weinsteinsäure bringen in der genannten Auflösung Fällungen hervor, die im Ueberschuss sich nicht lösen; selbst Flussäure erzeugt einen Niederschlag, der sich aber in einer gewissen Menge der zugefügten Säure wieder auflöst. Eine Auflösung von rothem chromsauren Kali fällt sofort einen orangegelben Niederschlag.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die durch Kochen beumständete Auflösung der Titansäure von der nicht erhitzten Lösung, in der diese Säuren keine Fällungen erzeugen, welche Lösung indessen (desgleichen die vorher erhitzte Lösung) von Phosphorsäure, Arsensäure, Jodsäure etc. gefällt wird.

Mithin wird durch Kochen der verdünnten Titanchloridlösung die aufgelöste Titansäure in einen Zustand versetzt, wo sie der Metazinnsäure analog sich verhält, und daher zweckmässig mit dem Namen *Metatitansäure* zu bezeichnen ist.

Die durch Salzsäure etc. erzeugten Niederschläge lösen sich, wenn der Ueberschuss der Säuren abgegossen, vollkommen klar in Wasser auf, ein Verhalten, welches bekanntlich die Verbindungen der Metazinnsäure gleichfalls zeigen. Mit der Untersuchung der Niederschläge der Metazinn- und Metatitansäure mit verschiedenen Säuren ist der Verf. beschäftigt.

Bemerkenswerth ist, dass der durch Alkali aus der Lösung des Metatitanchlorids gefällte Niederschlag in verdünnten Säuren wieder gelöst, eine Auflösung giebt, in der durch einen Säureüberschuss wieder ein Niederschlag wie in der gekochten Titansäure-Lösung erzeugt wird.

Bei der Oxydation von Titanmetall mit Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. bleibt ein grosser Theil der erzeugten Titansäure unlöslich zurück.

Beim Auflösen von Titan in Salzsäure, Schwefelsäure entstehen violette Lösungen von Sesquioxydsalzen, nicht wie behauptet wird, farblose Flüssigkeiten.

Die wässrige Lösung von Titanchlorid verliert neben Schwefelsäure eingetrocknet Salzsäuregas; der Rückstand ist aber in Wasser auflöslich. Wird die Lösung in einer offenen Schale auf 35—40° erwärmt und Luft darüber geblasen, so geht ein grosser Theil der Salzsäure fort, und doch löst sich die Masse fast ganz klar in Wasser. Die Analyse einer derartigen Masse ergab:

Titansäure	60,8 p.C.
Salzsäure	15,6 „
Wasser	23,6 „
	100,00 p.C.

Die Menge der durch Zersetzung des Chlorids mit Wasser gebildeten Salzsäure ist fast 7 Mal grösser. Die Titansäure kann sich also wie die Kieselsäure in Wasser, das nur wenig Salzsäure enthält, gelöst erhalten. Sie wird aus dieser Lösung durch Kochen sogleich gefällt.

Jodtitan entsteht als fester, brauner Körper, wenn man Joddampf über glühendes Titanmetall leitet. Von überschüssigem Jod trennt man es durch Erhitzen. Es ist in gelbrothen Dämpfen flüchtig. Seine Formel ist: TiJ_2.

	Gefunden.	Berechnet.
Titan	8,7	8,96
Jod	90,6	91,04
	99,3	100,00

Beim Erhitzen des Gemenges von Jod und Titan lässt sich das Jod absublimiren.

Titansesquifluorür bildet sich, gemengt mit Fluorkalium und Titanfluorkalium, wenn über erhitztes Titanfluorkalium Wasserstoff geleitet wird. Aus der violett gefärbten Masse lässt sich zum Theil das Fluorkalium neben unzersetztem Titanfluorkalium durch Auskochen mit Wasser abscheiden, wobei das Sesquifluorür, jedoch vermengt mit den genannten Salzen, als violettes Pulver zurückbleibt.

Titaneisenfluorür entsteht, wenn Titaneisen mit Flusssäure aufgelöst und die Lösung zur Krystallisation gebracht

ird; es bildet gelbgrüne luftbeständige, prismatische Krystalle von der Formel: $FeFl + TiFl_2 + 6.HO$.

Gefunden.		Berechnet.	
Eisen	= 16,6—16,8	Eisen	= 17,08
		Titan	= 15,24
Fluor	= 35,5	Fluor	= 34,72
		Wasser	= 32,96
			100,00

Titanfluornickel entsteht, wenn Titansäure und Nickeloxydul in Flussäure gelöst werden. Es bildet grüne leichtlösliche Krystalle von der Formel: $NiFl + TiFl_2 + 6.HO$.

Nickeloxydul, Titansäure	48,5	47,2
Fluor	34,4	34,5

oder in 100 Theilen des Salzes:

Nickel	17,57
Titan	15,15
Fluor	34,52
Wasser	32,76
	100,00

Beide Salze sind daher dem Magnesiumdoppelsalze analog zusammengesetzt.

Zur Gewinnung von Titansäure aus Titaneisen verfährt man vortheilhaft auf folgende Weise: Man vermengt das feine Pulver des Minerals mit 2 Theilen Flusspath, setzt so viel mit etwas Wasser verdünnter englischer Schwefelsäure hinzu, dass ein dünner Brei entsteht und erwärmt zuletzt. Der hell gewordene Inhalt der Blei- oder Platinschale wird in einen Ueberschuss von Wasser gebracht, wobei sich Gyps absetzt. Die grüne, Titan und Eisen enthaltende Lösung wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag colirt, mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit schwefliger Säure das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt, dann die Lösung in kochendes Wasser gegossen, und das Kochen kurze Zeit unterhalten, wobei sich die Titansäure etwas Eisen enthaltend abscheidet. Eisenfrei gewinnt man die Säure nur, wenn man aus der so gefällten … Titanfluorkalium darstellt, dieses durch Krystallisa… reinigt und die Säure mit Ammoniak niederschlägt.

XXXIII.
Ueber die Erzeugung des Ozons durch Elektrolyse und über die Natur dieses Körpers.

Von

J. L. Soret.

(Compt. rend. t. LVI, p. 390.)

In einer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand (dies. Journ. LXII, 40) habe ich angegeben, dass man die Menge des durch Elektrolyse des Wassers entstehenden Ozons sehr vermehren könne, wenn man dabei eine sehr niedrige Temperatur anwendet; auch habe ich dort eine der chlorometrischen ähnliche Methode beschrieben, nach welcher ich das Ozon bestimmte.

Bei meinen neuen Versuchen über diesen Gegenstand habe ich das Ozon nach Bunsen's jodometrischer Methode bestimmt, indem ich das eine gewisse Menge Ozon enthaltende Gas mit Jodkalium behandelte und das freigewordene Jod mit schwefliger Säure titrirte.

Ich habe durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure auf 5 Vol. Wasser) viel grössere Mengen Ozon erhalten als nach meinen ersten Versuchen, und zwar nach folgendem Verfahren:

Das an jedem Pol ausgeschiedene Gas wurde getrennt vom anderen aufgesammelt. Zu dem Zweck war die negative Elektrode mit einem Diaphragma aus porösem Thon umgeben, und über dieselbe eine kleine Glasglocke mit Gasleitungsrohr, zum Entweichen des Wasserstoffs, gestürzt. Die Elektrode bestand aus sehr feinem Platiniridiumdraht. Das Zersetzungsgefäss war ziemlich gross, so dass, namentlich wenn die Zersetzung in der unteren Schicht der Flüssigkeit vor sich ging, die Temperatur nur wenig Grade über die der Umgebung stieg.

Unter diesen Bedingungen, bei Anwendung einer Bunsen'schen Batterie von 10—12 Elementen und Abkühlung des Apparats durch Wasser von 5—6° erhielt ich nahezu 1 Th. Ozon auf 100 Th. entwickeltes Sauerstoffgas (angenommen, dass 1 Aeq. freigemachtes Jod 1 Aeq. Ozon entspricht).

Bei Abkühlung des Apparats durch Eis und Kochsalz und directes Einleiten des Gases in Jodkaliumlösung erhielt ich 2 p.C. Ozon. Wurde der ozonhaltige Sauerstoff in einem Ballon über destillirtem Wasser aufgefangen, so war die Menge des Ozons etwas geringer und das Wasser enthielt sehr merklich Ozon in Lösung.

Es sind mir keine Versuche bekannt, nach welchen auf elektrolytischem Wege so viel Ozon erhalten worden wäre.

Das ozonhaltige Gas scheint ohne Veränderung durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet werden zu können; in Berührung mit Jodkalium giebt es einen weissen sehr beständigen Dampf.

Bekanntlich betrachtet ein Theil der Chemiker das elektrolytisch erzeugte Ozon als allotropischen Sauerstoff, ein anderer Theil als ein Wasserstoffoxyd von der Formel HO_3. Letztere Ansicht gründet sich auf die Untersuchung von Baumert (s. dies. Journ. LIX, 350), welcher fand, dass trockner ozonhaltiger Sauerstoff *beim Erwärmen*, wobei das Ozon zersetzt wird, verflüssigend auf wasserfreie Phosphorsäure wirkt, was nach Baumert nur von der Bildung von Wasser herrühren kann. Marignac hat dagegen angeführt, dass Baumert nicht hinlänglich bewiesen habe, ob sein elektrolytisch entwickelter Sauerstoff vollständig frei von Wasserstoff war, der durch Diffusion durch die Diaphragmen hätte eindringen können, und bei dessen Gegenwart sich die Bildung von Wasser in der Wärme erklären würde.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich durch Elektrolyse ozonhaltiges Sauerstoffgas ohne gleichzeitige Entwickelung von Wasserstoff dargestellt. Man taucht zu dem Zweck den positiven Pol direct in eine Schale mit angesäuertem Wasser, in welcher sich ein mit Kupfervitriol-

lösung gefülltes poröses Gefäss befindet, das einen Kupferstreifen als negative Elektrode enthält.

Das entwickelte Sauerstoffgas wurde durch lange mit Schwefelsäure gefüllte Röhren geleitet und nun auf diese Weise vollständig getrocknet, sowohl mit Jodkaliumlösung als auch mit wasserfreier Phosphorsäure zusammengebracht. Es zeigte sich beim Erwärmen der Säure mit dem zu Anfang und zu Ende des Versuchs an Ozon sehr reichen Gase nicht die geringste Veränderung der Phosphorsäure, während sich nach meinen analytischen Resultaten mehr als 18 Milligrm. Wasser hätten bilden müssen, wenn das Ozon nach der Formel HO_3 zusammengesetzt wäre. Wenn man dagegen das Gefäss mit der Kupferlösung durch ein Voltameter ersetzt, in welchem die Gase mittelst einer porösen Wand so gut als möglich getrennt werden, so beobachtet man schon nach wenig Augenblicken eine Verflüssigung der Phosphorsäure.

Zur Controle wurde statt der Röhre mit Phosphorsäure die leere Glasröhre angewendet und diese zur Zersetzung des Ozons an einer Stelle erwärmt, während das Gas von hier aus in eine gewogene mit Schwefelsäure und Bimsstein gefüllte Röhre trat. Es zeigte sich, dass diese letztere Röhre keine Gewichtszunahme erfuhr, obgleich nach den Resultaten der Analyse zu Anfang und zu Ende des Versuchs 15—20 Milligrm. Wasser hätten entstehen müssen, wenn Baumert's Hypothese richtig wäre.

Diese in Bunsen's Laboratorio gemachten Versuche scheinen mir zu beweisen, dass das Ozon kein Oxyd des Wasserstoffs ist.

XXXIV.
Ueber Rhodanchromammoniumverbindungen.

Indem A. Reinicke die Versuche Morland's (dies. Jour. XIV, 61) zur Darstellung der Base $\overset{..}{Cr}\overset{..}{Cy}, 2(NH_3)$

viederholte, gelangte er zu anderen Resultaten (Ann. der Chem. u. Pharm. CXXVI, 113).

Beim allmählichen Eintragen von doppelt-chromsaurem Kali in schmelzendes Rhodanammonium bis zum Festwerden der Masse und nachheriges Auskochen mit Wasser erhielt der Verf. eine dunkelrubinrothe Lösung, aus welcher, nach Beseitigung abgeschiedener kleiner Krystalle und einer amorphen Masse, vermittelst fester Stücken Salmiaks die neue Ammoniumverbindung in Gestalt kleiner glänzender Schüppchen ausgefällt wurde. Dieselbe lässt sich auch bei langsamem Auskrystallisiren in rothen Rhombendodecaëdern gewinnen, welche in Wasser, Weingeist und Aether ziemlich leicht sich lösen, bei längerem Erwärmen der wässrigen Lösung oder durch Säuren oder Alkalien sich leicht zerlegen und getrocknet erst jenseits 120° sich zersetzen. Ihre Zusammensetzung ist: $C_8N_7H_{10}S_8Cr_2 = N_2(\text{Cr}H_5)H.NH_4(C_2NS_2)_4$, d. h. eine Verbindung von 4 Aeq. Schwefelcyan mit 2 Aeq. Ammonium, in denen, nach des Verf. Ansicht, 3 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chrom ersetzt sind. Das darin vorhandene Ammonium ist durch andere Metalle vertretbar und dadurch entsteht eine Reihe anderer Salze, von denen der Verf. mehrere untersucht hat, und ebenfalls kann es durch Wasserstoff ersetzt werden, dann entsteht die freie Säure. Beim Glühen hinterlässt das Salz Schwefelchrom.

Das *Quecksilbersalz* erhält man durch Fällung des Ammoniaksalzes mit wässriger Quecksilberchloridlösung. Es bildet einen flockigen rosenrothen Niederschlag,

$$N_2\text{Cr}H_5.H.Hg(C_2NS_2)_4,$$

in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, bei 150° noch beständig, bei höherer Temperatur in Schwefelquecksilber, Schwefelchrom und andere Producte sich zerlegend. Mit kochender Kalilauge zersetzt es sich in Rhodankalium, Ammoniak, Chromoxyd und Quecksilberoxyd

$$(N_2\text{Cr}H_6Hg(C_2NS_2)_4 + 4\dot{K} = 4.K\ddot{C}y + 2.NH_3 + \ddot{\text{Cr}} + \dot{H}g).$$

Die *freie Säure*, welche man durch Zerlegung des ebenerwähnten Salzes unter Wasser mittelst Schwefelwasserstoff gewinnt, bildet eine tief rothe Flüssigkeit, die sich beim Kochen zersetzt, bei niedriger Temperatur aber syrupsdick

und über Schwefelsäure trocken erhalten werden kann. Sie verflüchtigt sich ein wenig mit Wasserdämpfen unter 100° und riecht sehr stechend, reagirt sauer und treibt Kohlensäure aus. Mit Eisenchlorid giebt sie dunkelrothe Färbung.

Das *Kupferoxydulsalz*, durch Wechselzersetzung des Ammoniaksalzes mit Kupfervitriol und schwefliger Säure bereitet ist ein gelbes Pulver, unlöslich in verdünnten Säuren, wird durch Kali in Rhodankalium, Ammoniak, Chromoxyd und Kupferoxydul, durch Glühen in Schwefelchrom und Schwefelkupfer und andere Producte zerlegt. Es besteht bei 100° aus $N_2(\text{Cr}H_5.H)\text{Cu}\ddot{C}y_4$.

Das *Kaliumsalz*, durch Zersetzung des Ammoniumsalzes mit Kalilauge, Abpressen der Krystalle und Umkrystallisiren aus heissem Wasser bereitet, bildet glänzende rubinrothe Blättchen oder Würfel, die sich in Wasser, Weingeist und Aether mit rother Farbe lösen, in kochender Lösung zersetzen, indem diese violett wird. Trocken ist es bei 120° noch beständig. Bei 100° besteht es aus $N_2\text{Cr}H_5.HK(C_2NS_2)_4$.

Das *Natriumsalz*, analog wie das vorige dargestellt, bildet fettglänzende Schuppen, die bei 100° aus:

$$N_2\text{Cr}H_5.H.Na(C_2NS_2)_4$$

bestehen.

Das Silbersalz fällt in rosenrothen Flocken, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.

Das Bleisalz ist gelblichroth und in kochendem Wasser löslich.

XXXV.

Einwirkung des Zinkäthyls auf Aldhyde und Ketone.

Hierüber theilen R. Rieth und F. Beilstein Nachstehendes mit: (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 241.)

Gewöhnliches Aldehyd, längere Zeit mit Zinkäthyl in einem mit aufrecht stehendem Kühler versehenen Apparat

gekocht, liefert ohne Gasentwickelung oder sonstiges Nebenproduct eine zähe Masse, welche mit Wasser übergossen, sich sofort zerlegt. Es entweicht ein brennbares Gas und bei der Destillation erhält man Acetal $C_{12}H_{14}O_{8}$. Diese Thatsache suchten die Verf. zur Darstellung höherer Homologe des Acetals, von denen bis jetzt noch keins bekannt ist zu verwerthen. Aber umsonst, die Reaction mit anderen Aldehyden ist eine ganz verschiedene.

Valeraldehyd wirkt weit energischer auf Zinkäthyl. Es entweicht fortwährend ein brennbares Gas, welches von Brom nicht verschluckt wird. Versetzt man die Masse nach beendeter Reaction mit verdünnter Schwefelsäure, so schwimmt auf der wässerigen Zinkvitriollösung ein gelbes Oel. Dieses, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, fängt bei 130° an zu destilliren, bei 220—250° geht das Meiste als stark gelbes Oel über, später bis 290° nur wenig braunes Destillat. Die Zusammensetung desselben stimmt mit einem Körper überein, den Fittig bei Einwirkung von Kalk auf Valeral (s. d. Journ. LXXX, 440) erhielt, aber nicht angemessen $C_{14}H_{14}O_{2}$ formulirt hat. Die wahrscheinlichste Formel ist wohl $C_{20}H_{18}O_{2}$ und seine Entstehung: 2. $C_{10}H_{10}O_{2} + ZnC_{4}H_{5} = C_{20}H_{18}O_{2} + C_{4}H_{6} + \dot{Z}n\dot{H}$. Diese Einwirkung auf Aldehyde, bei welcher letztere unter Wasserentziehung zersetzt werden, erklärt die Beobachtung Fittig's, dass wasserfreier Kalk einen Aldehyd in den Alkohol umzuwandeln vermag, denn $2.C_{10}H_{10}O_{2} + 2\,\dot{C}a = C_{20}H_{18}O_{2} + 2\,\dot{C}a\dot{H}$ und $2\,C_{10}H_{10}O_{2} + 2\,\dot{C}a\dot{H} = \dot{C}aC_{10}H_{9}O_{3} + C_{10}H_{12}O_{2}$. Weitere Versuche müssen lehren, welches die Constitution der eben erwähnten Zersetzungsproducte der Aldehyde ist.

Das Oenanthol verhält sich eben so wie das Valeral und obwohl das erhaltene Product keinen constanten Siedepunkt hatte, stimmt die Analyse ungefähr zu der Formel $C_{28}H_{26}O_{2}$.

Es würde sich also herausstellen, dass das Zinkäthyl auf Aldehyde wasserentziehend wirkt.

Aceton giebt mit Zinkäthyl eine sehr starke Reaction *und nach beendigter Einwirkung* des Kochens und Absätti-

...säure ein Oel von starkem Pfeffermünz... ...ing bei 110° an zu destilliren und ging ... völlig über. Trotz dessen hatten die ver... ...eile gleiche Zusammensetzung und zwar ...

	...–240°	290—300°	Berechnet.
	...9,4	79,1	78,3
	...0,8	10,1	10,1
	-	—	11,6

...ie Reaction ist also ebenfalls eine wasserentziehende ...n Seiten des Zinkäthyls:

$$...+ 2.ZnC_4H_5 = C_{18}H_{14}O_2 + 2.ZnH + 2.C_4H_6.$$

Nach Analogie der von Frankland gegebenen No... ...dass Zink, absol. Alkohol und Jodäthyl beim Erhitzen ...Aether und Aethylwasserstoff übergehen, haben die Verf. Zinkäthyl auf Amylalkohol wirken lassen. Sie erhielten aber weiter nichts als Zinkamylat und Aethylwasserstoff.

Aethylenbromid zerfällt mit Zinkäthyl gerade auf in Aethylen, Bromzink und Bromäthyl, das entweichende Gas wird völlig von Brom absorbirt

$$C_4H_4Br_2 + ZnC_4H_5 = C_4H_4 + C_4H_5Br + ZnBr.$$

XXXVI.

Ueber Sulfokohlensäureäther und deren Abkömmlinge.

Beim Studium einer grössern Anzahl dieser Verbindungen ist A. Husemann zu dem Resultat gelangt, dass alle Sulfokohlensäureäther ein gemeinsames Verhalten gegen Salpetersäure und gegen Ammoniak darbieten. Durch erstere verwandeln sie sich in eine ätherschweflige Säure, durch letzteres in ... ...refelcyanamonium und das Mercaptan des ihnen in... ...en organischen Radicals (Ann. d. Chem. u. Pharm ... 269.)

Methylensulfocarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\C_2S_2\end{matrix}\right\}S_4$. Dieser dem vom Verf. früher beschriebenen Aethylensulfocarbonat homologe Sulfokohlensäureäther scheidet sich als gelblich weisses Pulver aus, wenn eine alkoholische Methylenjodürlösung mit Natriumsulfocarbonat geschüttelt wird. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, nur schwer in Alkohol, Aether und Chloroform und schmilzt erst bei hoher Temperatur zu einer grünlichbraunen Masse.

Mit rauchender Salpetersäure liefert es sogleich *methylenschweflige Säure*, deren Barytsalz, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_2H_2, Ba_2\end{matrix}\right\}O_8 + 4\dot{H}$, keinen Zweifel liess über die Identität dieser mit der von Liebig, Buckton und Hofmann früher gewonnenen Methionsäure oder Disulfometholsäure.

Das bei der Behandlung des Methylensulfocarbonats mit Ammoniak neben Rhodanammonium entstehende Methylenmercaptan spaltet sich sogleich in Schwefelwasserstoff und Methylensulfür.

Methylensulfür $(C_2H_2)S_2$ scheidet sich beim Erwärmen einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelnatrium mit Methylenjodür als ein weisses trockenes Pulver aus. Dasselbe schmilzt bei etwa 150° C. und verwandelt sich in

Dimethylensulfür, $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\C_2H_2\end{matrix}\right\}S_4$, eine ähnliche polymere Umsetzung, wie sie das Methylensulfür erfährt. Es krystallisirt in feinen schiefrhombischen Prismen, schmilzt bei über 200°, verflüchtigt sich aber schon in weit niedriger Temperatur. Sein Geruch ist zwiebelartig, seine Löslichkeit in verschiedenen Menstruis gering, am besten in Schwefelkohlenstoff und Benzin. Es fällt Silbernitrat, Quecksilber-, Platin- und Gold-Chlorid krystallinisch, vereinigt sich auch mit Jod und wird von starker Salpetersäure in einen in schönen Rhomboedern krystallisirenden Körper (ohne Zweifel Dimethylensulfoxyd) umgeändert — lauter Eigenschaften, die auch dem Diäthylensulfür eigen sind. — Ob der von Girard durch Behandlung von Zink, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure erhaltene krystallinische Körper identisch sei mit Dimethylensulfür, ist fraglich, aber jedenfalls bildet sich bei jener

Behandlung amorphes Methylensulfür und dieses geht beim Erhitzen in obiges über.

Aethylenoxysulfürcarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_4H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung mässig verdünnter Salpetersäure auf Aethylensulfocarbonat unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure, aber auch durch Zersetung des Diäthylensulfürs (s. unten) mit Sulfocarbonylbromör ($C_2S_2Br_2$) und Wasser. Die Verbindung bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, dünne, rectanguläre Tafeln, die bei 31° C. schmelzen, im Wasserstofftrom unzersetzt destillirbar, nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzin und Chloroform löslich sind.

Ammoniak zersetzt sie nur langsam bei erhöhter Temperatur, es entseht Aethylenmercaptan, welches sogleich in Schwefelwasserstoff und Aethylensulfür ($C_4H_4S_2$) zerfällt; aber das stickstoffhaltige Zersetzungsproduct, welches dem Xanthogenamid hätte analog sein müssen, konnte nicht hinlänglich rein erhalten werden.

Concentrirte Salpetersäure ändert das Aethylenoxysulfocarbonat um in Schwefelsäure und in

Aethylenschweflige Säure, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4H_2\end{matrix}\right\}O_8$, welche von Buckton und Hofmann (s. dies. Journ. LXX, 470) Disulfätholsäure genannt wurde. Man erhält sie nämlich auch durch Oxydation des Aethylensulfocarbonats und Buff stellte sie durch Behandlung des Aethylenrhodanürs mit Salpetersäure dar (s. dies. Journ. LXX, 504). Der Verf. gewann sie folgendermaassen: Die bis zum Aufhören salpetriger Dämpfe mit rauchender Salpetersäure wiederholt eingedampfte Flüssigkeit wurde mit reinem Bleiweiss gesättigt, das Filtrat zur Krystallisation gebracht und die warzigen Krystalle des äthylenschwefligsauren Bleies mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat gab, vorsichtig verdunstet, einen farblosen Syrup, der über Schwefelsäure bald strahlig erstarrte. In diesem Zustande enthielt die Säure 2 At. Krystallwasser ($2\dot{H}$) und schmolz bei 60° C., bei 100° war sie wasserfrei, schmolz dann bei 94° C., erstar[illegible] 60° C. und war äusserst zerfliesslich. In höherer [illegible] zersetzt sie sich. Sie löst sich leicht in Wasser

und Alkohol und liefert fast nur leicht lösliche und krystallisirbare neutrale Salze, die sauren sind sehr schwer zu erhalten. Die Eigenschaften des Baryt-, Silber- und Ammoniaksalzes bewiesen die Identität mit der von Buckton und Hofmann beschriebenen Säure.

Das *neutrale Kalisalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,K_2\end{matrix}\right\}O_8$, bildet dicke farblose klinorhombische Prismen.

Das *saure Salz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,HK\end{matrix}\right\}O_8 + 3\dot{H}$, entsteht aus dem vorigen, wenn es mit der überschüssigen Säure über Schwefelsäure verdunstet wird; warm eingedampft bildet sich wieder neutrales Salz.

Das *Natronsalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Na_2\end{matrix}\right\}O_8 + 5\dot{H}$, krystallisirt in schönen Rhombenoktaëdern und verliert bei 100° sein Krystallwasser.

Das *Ammoniaksalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_8$, bildet lange klinorhombische Prismen. Schon von Buff beschrieben.

Das *Kalksalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Ca_2\end{matrix}\right\}O_8$, scheidet sich in kleinen rhombischen Tafeln aus, die weniger in Wasser löslich sind, als die vorhergehenden Salze.

Das *Barytsalz* existirt im wasserfreien und wasserhaltigen Zustande. Hofmann und Buckton erhielten ersteres aus reiner Säure in klinorhombischen Prismen, der Verf. gewann das wasserhaltige in scharfen Rhombenoktaëdern, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Ba_2\end{matrix}\right\}O_8 + 4\dot{H}$, die weit schwerer löslich sind als das wasserfreie Salz und bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht in dieses übergehen. Es bildet sich, wenn die gelbe Auflösung des Aethylensulfocarbonats in rauchender Salpetersäure unmittelbar mit kohlensaurem Baryt gesättigt und freiwilliger Verdunstung überlassen wird.

Das *Magnesiasalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Mg_2\end{matrix}\right\}O_8 + 6\dot{H}$, stellt leicht lösliche klinorhombische Prismen und Tafeln dar, welche bei 100° 3 At. Wasser verlieren, bei 180° den Rest.

Das *Zinksalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Zn_2\end{matrix}\right\}O_8 + 12\dot{H}$, bildet perlglänzende klinorhombische Tafeln, die erst bei 175° die letzten 2 At. Wasser abgeben. Entwässert ist es sehr hygroskopisch.

Das *Kupfersalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Cu_2\end{matrix}\right\}O_8 + 8\dot{H}$, hellblaue klinorhombische Prismen mit den Endflächen, ist leicht löslich, verliert bei 100° 5 At. Wasser und wird grün, bei 170° ist es wasserfrei und weiss.

Das *Bleisalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Pb_2\end{matrix}\right\}O_8 + 3\dot{H}$, stellt Krusten und Blättchen von unbestimmbarer Form dar, die bei 100° ihr Wasser verlieren. In Wasser leicht löslich.

Das *neutrale Silbersalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Ag_2\end{matrix}\right\}O_8$, krystallisirt in dünnen klinorhombischen Tafeln, die sich leicht in Wasser lösen. — Das *saure Salz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,HAg\end{matrix}\right\}O_8 + 24\dot{H}$, entsteht wie das entsprechende Kalisalz und scheidet sich in milchweissen kugeligen Aggregaten aus. Bei 120° wird es wasserfrei und hygroskopisch.

Das *Quecksilberoxydsalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,Hg_2\end{matrix}\right\}O_8 + 12\dot{H}$, bildet lange dünne, klinorhombische leicht lösliche Prismen, die bei 100° ihr Wasser verlieren.

Das *Quecksilberoxydulsalz*, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,hg_2\end{matrix}\right\}O_8 + 2\dot{H}$, scheidet sich in weissen schwer löslichen Krusten aus, die mit viel Wasser in ein gelbes basisches Salz zerfallen.

Diäthylensulfür, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4$, erhielt der Verf. zuerst durch längeres Erhitzen von Aethylensulfocarbonat mit Aethylenbromür bei 150° C., beide völlig wasserfrei. Das durch die Umsetzung: $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4 + C_4H_4Br_2 = \left.\begin{matrix}C_2S_2\\Br_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4$, entstehende Diäthylensulfür wird im Wasserstoffstrom destillirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aetherweingeist gereinigt. Aus alkoholischer Lösung schiesst es in dendritischen weissen Nadeln und Blättchen an, aus ätherischer Lösung in dicken harten glasglänzenden klinorhom-

schen Prismen, die schon bei 56° sich lebhaft verflüchti-
en, bei 111° C. schmelzen und bei etwa 200° sieden. Es
echt höchst intensiv, löst sich nur sehr wenig in Wasser,
icht in kochendem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin
nd Schwefelkohlenstoff. Dampfdichte 4,28 (berechnet 4,155),
t also mit Aethylensulfür polymer.

Das bei der Zersetzung nach obiger Formel gleich-
eitig entstehende Sulfocarbonylbromür, $C_2S_2Br_2$, zerlegte
ich mit dem Wasser der Luft sogleich in 2.HBr und
chwefelwasserstoff, was aus dem Kohlenstoff wird, sagt
er Verf. nicht. Waren die Materialien nicht wasserfrei,
o bildete sich schon im Kolben sogleich etwas Aethylen-
xysulfocarbonat:

$$C_8H_8S_4 + 2.C_2S_2Br_2 + 4\dot{H} = 4.HBr + 2\left[\begin{matrix}C_2S_2\\C_4H_4\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}\right] \text{ (s. oben).}$$

Ausser auf die oben genannte Art erhält man das Diä-
thylensulfür noch auf zwei andere Arten, nämlich 1) durch
Zersetzung des Aethylenmercaptans oder dessen Quecksilber-
salz mit Aethylenbromür, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Hg_2\end{matrix}\right\}S_4 + C_4H_4Br_2 = C_8H_8S_4 +$
$+ 2.HgBr$; 2) durch längeres Erhitzen des Aethylensulfürs
($C_4H_4S_2$) für sich bei 160° oder mit Schwefelkohlenstoff im
zugeschmolzenen Glasrohr bei 160—170°.

Die Verschiedenheit des physikalischen und chemischen
Verhaltens ist Bürge dafür, dass das Diäthylen weder mit
dem Aethylensulfür, noch mit Weidenbusch's Sulfaldehyd
(Acetylmercaptan) $\left.\begin{matrix}C_4H_3S_2\\H\end{matrix}\right\}$ identisch sei.

Das Diäthylensulfür krystallisirt aus seiner Lösung in
concentrirter Schwefelsäure unverändert heraus. Es verbin-
det sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und verschiedenen
Salzen, wird aber von Salzsäure, Ammoniak und weingei-
stiger Kalilösung nicht angegriffen. Die Verbindungen mit
Salzen erhält man durch Vermischen beider Bestandtheile
in alkoholischen Lösungen.

Quecksilberchloridverbindung, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4 + 2.HgCl$. Weisse
rhombische Tafeln *in Wasser* fast unlöslich, in kochendem
Alkohol etwas löslich. Sie entstehen aus kalten Lösungen,

giesst man warme zusammen, so scheidet sich $C_8H_8S_4$ $+ 3.HgCl$ aus. Mit Alkalien zersetzt sie sich in Chlormetall, Quecksilberoxyd und Diäthylensulfür.

Quecksilberbromidverbindung, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4 + 2.HgBr$. Weiche farblose seideglänzende Blättchen, in Wasser gar nicht, in heissem Alkohol kaum löslich.

Quecksilberjodidverbindung, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4 + 2.HgJ$. Glänzende Flittern, aus heissem Alkohol langsam erkaltet rhombische Prismen. Verhalten gegen Lösungsmittel wie die vorige Verbindung.

Platinchloridverbindung, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4 + 2.PtCl_2$. Hell orangefarbiges, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, ein wenig löslich in Alkohol.

Goldchloridverbindung, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4 + 2.AuCl_3$. Amorpher zinnoberrother in Wasser unlöslicher Niederschlag, der aus kochendem Alkohol als krystallinisches Pulver sich ausscheidet.

Silbernitratverbindung, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4 + 4.\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$. Feine Krystallflittern, die aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist in klinorhombischen Prismen oder Tafeln sich abscheiden. Sie schwärzen sich im Licht und zersetzen sich bei 140° C ruhig. (Weidenbusch's isomeres Sulfaldehyd-Silbernitrat verpufft beim Erhitzen).

Diäthylensulfobromür, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4Br_4$, durch Ausfällung des in Schwefelkohlenstoff gelösten Diäthylensulfürs mit trockenem Brom bereitet, ist ein citronengelber amorpher Niederschlag, der sich mit Wasser sogleich in Bromwasserstoff und Diäthylensulfoxyd zersetzt. Dasselbe geschieht sogar mit kochendem wasserfreien Alkohol und auch mit Alkalien. Bei 70° verliert es Brom, bei 96° schmilzt es zu einer grünlichbraunen Flüssigkeit und giebt Bromwasserstoff und ein Sublimat weisser langer Prismen aus.

Diäthylensulfochlorür. Aehnlich wie das vorige mittelst trocknen Chlors bereitet, ist es ein weisser amorpher Kö

per, der sich eben so schnell wie das Bromür zerlegt, daher nicht analysirt wurde, aber wahrscheinlich aus $C_8H_8S_4Cl_4$ besteht und mit Guthrie's Aethylendichlorosulfid (s. dies. Journ. LXXX, 374) polymer ist.

Diäthylensulfojodür, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4J_4$, scheidet sich, auf analoge Art wie das Bromür dargestellt, in metallglänzenden klinorhombischen Nadeln aus, die im durchfallenden Licht roth, im reflectirten schwarz erscheinen. Sie sind luftbeständig, lösen sich in kochendem Alkohol, schmelzen bei 132—133°, verlieren aber schon unter 100° Jod. Sie scheinen ein unbeständiges Hydrat zu bilden.

Diäthylensulfoxyd, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}S_4O_4$, dessen Entstehung aus dem Chlorür und Bromür schon erwähnt ist, wird auch durch Behandlung des Diäthylensulfürs mit starker Salpetersäure gewonnen. Es löst sich leicht in Wasser, schlecht in Alkohol und Aether, krystallisirt in langen Prismen aus Wasser, in kleinen durchsichtigen, scharf ausgebildeten Rhomboëdern aus alkoholhaltigem Wasser. Es ist geruchlos, reagirt neutral schwärzt sich beim Erhitzen und giebt in Lösung mit keinem Metallsalze einen Niederschlag, aber mit Brom einen gelblichen und mit Chlor einen weissen von

zweifach-gechlortem Diäthylensulfoxyd, $\left.\begin{matrix}C_4(H_3Cl)\\C_4(H_3Cl)\end{matrix}\right\}S_4O_4$. Dieses weisse krystallinische Pulver löst sich wenig in Alkohol, besser in Wasser und schmilzt unter völliger Zersetzung.

Propylensulfocarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_6H_6\end{matrix}\right\}S_4$, aus alkoholischer Lösung von Propylenbromür und Natriumsulfocarbonat gewonnen, ist eine bräunlichgelbe widerlich riechende Flüssigkeit von 1,31 spec. Gew. bei 20° C., nur im Wasserstoffstrom destillirbar, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schwache Salpetersäure verwandelt sie in eine harzartige gelbe Masse (anscheinend Propylenoxysulfocarbonat), starke Salpetersäure sofort in propylenschweflige (Disulfopropiol-) Säure.

Propylensulfür, $C_6H_6S_2$, ist ein weisses amorphes Pulver, welches durch Erhitzen sich zersetzt, ohne Dipropylensulfür

zu bilden. Man erhält es durch Erhitzen von Propylenbromür mit alkoholischer Lösung von Einfach-Schwefelnatrium.

Butylensulfocarbonat, $\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ C_8H_8 \end{matrix}\right\} S_4$, ist dünnflüssig, dunkelbräunlichgelb, von 1,26 spec. Gew. bei 20° C. und wird wie das vorige dargestellt.

Amylensulfocarbonat, $\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ C_{10}H_{10} \end{matrix}\right\} S_4$, noch dünnflüssiger, dunkelgelbbraun und von 1,073 spec. Gew.

Sulfokohlensaurer Amyläther, (Diamylsulfocarbonat) $\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_{10}H_{11})_2 \end{matrix}\right\} S_4$, entsteht durch längeres Kochen einer weingeistigen Lösung von Amyljodür mit Natriumsulfocarbonat in einem Apparat mit aufrechtem Kühler und nachherige Ausfällung mittelst Wasser. Es ist eine gelbliche, ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,87 spec. Gew. und 245—248° C. Siedepunkt. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Sulfokohlensaurer Allyläther, $\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}\right\} S_4$ (Diallylsulfocarbonat), analog wie das vorige dargestellt, bildet eine gelbe, ölige, widerlich riechende Flüssigkeit von 0,943 spec. Gew. 170—175° Siedepunkt und ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie die Amylverbindung.

XXXVII.
Zur Kenntniss der Glyoxylsäure.

Durch weitere Versuche mit der von ihm entdeckten Glyoxylsäure (s. dies. Journ. LXXVIII, 116) ist H. Debus in der Ansicht bestärkt, dass diese Säure sich wie ein Aldehyd verhält und am besten mit dem Bittermandelöl parallelisiren lässt. Ihr Alkohol würde dann die Glykolsäure, ihre specifische Säure die Oxalsäure sein. So wie durch Kali das Bittermandelöl in Benzalkohol und Benzoësäure

rfällt, so die Glyoxylsäure in Glykolsäure und Oxalsäure. ie Wasserstoff das Bittermandelöl in Benzalkohol über-urt, so verwandelt er die Glyoxylsäure in Glykolsäure. rnere Belege finden sich in der grossen Verwandtschaft : Glyoxylsäure zu den zweifach-schwefligsauren Salzen, den durch Ammoniak entstehenden braunen Zersetzungs-oducten und in dem leichten Austausch des Sauerstoffs gen Schwefel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 129).

Die Versuche des Verf., durch welche diese Ansichten e Begründung finden, sind nachstehende.

1) Verbindungen mit sauren schwefligsauren Salzen.

Saures schwefligsaures und glyoxylsaures Natron scheiden h in kleinen undeutlichen Krystallen aus, wenn concen-rte Lösungen des Natronbisulfits mit $\frac{1}{4}$ Volum syrups-:ker Glyoxylsäure vermischt werden. Die Krystalle bil-n sich nur allmählich, sind farblos, feucht, in Wasser lös-h und bestehen aus $C_4HNaO_6 + NaHS_2O_6$.

Das *Kalkdoppelsalz*, $2[C_4HCaO_6 + CaHS_2O_6] + 10\dot{H}$, bil-t sich, wenn glyoxylsaurer Kalk, in wenig Wasser ver-eilt, mit schwefligsaurem Gas behandelt wird. Die auf m Wasserbade etwas eingedampfte Lösung giebt im xsiccator farblose in Wasser leicht lösliche Krystalle, die an aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure im 'acuo trocknet.

Dass in diesem Salz die Glyoxylsäure noch als solche orhanden, constatirte der Verf. durch directe Versuche, in lenen der Kalk entfernt und die Säure nach Verjagen der chwefligen Säure wieder an Kalk gebunden wurde.

2) Glyoxylsaurer und milchsaurer Kalk,

$$C_4HCaO_6 + C_6H_5CaO_6 + 2\dot{H}.$$

Dieses Doppelsalz erhielt der Verf. bei einem Experi-ent, in welchem er aus der Milchsäure durch Oxydation ie Säure $C_6H_4O_6$ darzustellen beabsichtigte. Da nämlich rch Behandlung mit Salpetersäure die Milchsäure allein ets nur Oxalsäure lieferte, so glaubte er, dass mit Alkohol rmischte Milchsäure vielleicht durch Salpetersäure wieder

stark angegriffen werden würde. Das Resultat dieses Versuchs war aber, dass sie gar nicht verändert, der Alkohol aber in Glyoxylsäure verwandelt wird und bei nachmaliger Absättigung mit Kalk das Doppelsalz beider Säuren entstand.

Das mehrmals umkrystallisirte Doppelsalz scheidet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit während des Erkaltens in krystallinischen Krusten ab. Ihre Lösung verhält sich gegen Kalkwasser wie glyoxylsaurer Kalk, und dass das Doppelsalz wirklich nach obiger Formel zusammengesetzt sei, prüfte der Verf. durch quantitative Zersetzung mit kochendem Kalkwasser, wobei auf 1 At. milchsauren Kalk ½ At. glykolsaurer und ½ At. oxalsaurer erhalten wurde. Die Synthese endlich durch Zusammenmischen der Lösungen von milchsaurem und glyoxylsaurem Kalk bestätigte diese Annahme in Verein mit der Löslichkeitsbestimmung, welche für beiderlei Salze nahezu dieselbe Zahl (1 Th. Salz löst sich in 185 Th. Wasser von 18,5° C.) ergab.

3) Die Ammoniakverbindungen glyoxylsaurer Salze.

Concentrirte Lösungen von glyoxylsaurem Ammoniak und Chlorcalcium erstarren beim Zusammenmischen zu einer Gallerte, die sich allmählich in ein Haufwerk von Krystallen umwandelt. Diese sind nichts als glyoxylsaurer Kalk. Fügt man aber gleichzeitig mit dem Chlorcalcium essigsaures Ammoniak hinzu oder statt dessen essigsauren Kalk und so viel Ammoniak, dass die Lösung neutral erhalten wird, dann scheidet sich nach und nach die *ammoniakalische Kalkverbindung* als ein weisses Pulver ab, welches schwer in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure sich löst, in Wasser alkalisch reagirt, mit Kalkwasser keinen Niederschlag giebt und aus $3(C_4HCaO_6)+2.NH_3+2\dot{H}$ besteht.

Man erhält diese Verbindung auch direct, wenn Lösung von glyoxylsaurem Kalk mit Ammoniak vorsichtig bei 50—60° allmählich zersetzt wird, sie enthält jedoch alsdann kein Wasser.

Wird die Kalkverbindung mit Kalilauge zur Trockne gebracht und weiter erhitzt, so färbt sich anfangs der Rückstand schön hellroth, entfärbt sich aber nachher wieder.

Glyoxylsaures Silberoxyd-Ammoniak scheidet sich als weisses Pulver aus, wenn glyoxylsaures Ammoniak, welches andere Ammoniaksalze enthält, mit einem Silbersalz vermischt wird. Der aus glyoxylsaurem und salpetersaurem Ammoniak mit Silbernitrat erhaltene Niederschlag besteht aus $4(C_4HAgO_6) + 3.NH_3 + 6\dot{H}$. [Mit dieser Formel stimmen jedoch die vom Verf. gegebenen analytischen Daten 5,80 p.C. N und 59,01 p.C. Ag nicht überein; denn die obige Formel verlangt 5,0 N und 52,1 Ag. D. Red.]

Glyoxylsaures Bleioxyd-Ammoniak, auf analoge Weise wie das vorige Salz dargestellt, scheidet sich als schwerer oder unlöslicher Niederschlag aus, der über Schwefelsäure getrocknet aus $7(C_4HPbO_6) + 2.NH_3 + 4\dot{H}$ besteht: gefunden 2,22 p.C. N und 59,4 p.C. Pb; berechnet 2,27 p.C. N und 58,7 Pb. [Die Berechnung stimmt nicht mit der aufgestellten Formel, denn diese verlangt 2,1 N und 55,37 Pb. D. Red.]

Das glyoxylsaure Ammoniak in Ammoniak gelöst färbt sich schon unter der Siedhitze braun und liefert, wie auch die bisher angeführten ammoniakalischen Verbindungen eine Reihe schlecht charakterisirter, darum nicht näher untersuchter Zersetzungsproducte.

4) Verhalten von Reductionsmitteln gegen Glyoxylsäure.

Jodwasserstoff wirkt bei 100° nur sehr langsam und unbedeutend auf die Glyoxylsäure ein.

Schwefelwasserstoff verwandelt den glyoxylsauren Kalk in das Kalksalz einer schwefelhaltigen Säure, welches als gummiartige Masse beim Verdampfen im luftleeren Raume hinterbleibt. Versetzt man die Lösung desselben mit mehr als dem gleichen Volum Alkohol, so scheidet sich das Salz vollständig als voluminöser Niederschlag aus. Man kann es in wenig Wasser wieder lösen und gewinnt es im Vacuo als durchsichtige glasige spröde Masse wieder. Uebergiesst man diese mit Wasser, so wird sie zähe, fadenziehend und schwach röthlich und löst sich reichlich in Wasser auf. Die Lösung wird durch Quecksilberchlorid und Zinkacetat weiss, durch Bleizucker gelb (beim Kochen schwarz), durch Silbernitrat gelb (bei + 15° allmählich sich schwärzend),

durch Kupfervitriol schwarz, durch Salzsäure nicht, durch Ammoniak flockig weiss gefällt. Gegen Kalkwasser verhält sie sich wie glyoxylsaures Salz, Jod löst sie sofort farblos, Eisenchlorid reducirt sie und ohne Zersetzung kann sie nicht gekocht werden.

Das amorphe Kalksalz ist homogen, denn die Zusammensetzung des in unzureichender Menge wässrigen Weingeists gelösten Antheils und des nicht gelösten ist dieselbe. Dasselbe besteht aus $C_8H_2Ca_2{}^{O_{10}}_{S_2} + 6\dot{H}$, und entsteht demnach auf folgende Weise:

$$2(C_4HCaO_6 + 2\dot{H}) + 2.HS = C_8H_2Ca_2S_2O_{10} + 6\dot{H}.$$

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf concentrirte Glyoxylsäure in der Kälte liefert eine Flüssigkeit, die beim Eindampfen im Exsiccator über Kalistücken und später im Vacuo eine weisse warzige Krystallmasse, mit einer schmierigen Mutterlauge durchtränkt hinterlässt. Diese Säure wird nach dem Vorhergehenden als $C_8H_4{}^{O_{10}}_{S_2}$ angesehen werden können, aber sie giebt keine irgendwie gut gekennzeichnete analysirenswerthe Verbindung.

Wird Zink mit Glyoxylsäurelösung längere Zeit hindurch auf dem Wasserbade digerirt, so enthält schliesslich die kaum noch saure Flüssigkeit keine Glyoxylsäure mehr, sondern statt dessen Glykolsäure. Dabei findet eine kaum nennenswerthe Gasentwickelung statt. Der Uebergang der Glyoxylsäure in Glykolsäure kann auf zweifache Weise stattfinden: entweder durch blosse Addition von 2 Atomen Wasserstoff oder durch Aufnahme von 2 At. Wasser, wobei 2 At. Glyoxylsäure in 1 At. Glykolsäure und 1 At. Oxalsäure zerfallen. Mit Bezugnahme auf die Einwirkung des Zinks bei diesem Processe lassen sich also folgende Formeln aufstellen:

entweder $3.C_4H_2O_6 + Zn_4 = 2\, C_4H_3ZnO_6 + C_4Zn_2O_8$ . . (A)

oder $2.C_4H_2O_6 + 2\dot{H} + 3Zn = C_4H_3ZnO_6 + C_4Zn_2O_8 + 3H$. . . . . (B)

Ginge der Process nach der letzten Formel vor sich, so müsste nicht nur eine merkliche Wasserstoffentwickelung eintreten, sondern auch aus einer gewissen Quantität Glyo-

oxylsäure eine weit grössere Menge Oxalsäure entstehen als im ersteren Fall. Der Verf. hat durch Versuche festgestellt, dass die entwickelte Gasmenge nicht einmal $\frac{1}{13}$ von der durch die Rechnung geforderten war, und dass das Gas fast nur aus atmosphärischer Luft bestand, dass ferner die gebildete Oxalsäure zu der Glykolsäure im Aequivalentenverhältniss von 1 : 10,3 und 1 : 7,5 stand. Demnach findet die Umwandlung der Glyoxylsäure in Glykolsäure lediglich nach der Formel (A) statt.

XXXVIII.
Ueber einen dem Amylalkohol isomeren Körper.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LV, p. 370.)

Durch Berthelot's Versuche ist bekannt, dass sich das ölbildende Gas und seine Homologen mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verbinden. Als ich neuerdings die Verbindung der letzteren mit Amylen dargestellt hatte, konnte ich dieselbe mit dem aus Amylalkohol dargestellten Amyljodür vergleichen und fand dabei, dass beide Verbindungen nicht identisch, sondern isomer sind, wie folgende Thatsachen zeigen werden.

1) Das Amyljodür ist eine ziemlich beständige bei 146° siedende Verbindung, die mit Silberoxyd und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction zeigt, in verschlossenem Gefäss auf 100° damit erhitzt aber Jod, Amylalkohol und eine kleine Menge Amyläther giebt.

Das Jodwasserstoffamylen geht bei etwa 130° über, ist nicht so beständig wie das Amyljodür und kann nicht destillirt werden, *ohne dass Färbung eintritt und zu Ende Dämpfe von Jod und sogar* von Jodwasserstoff entweichen.

Zwei Theile dieser Verbindung, welche bei 128° und 130° destillirten, gaben:

	128°.	130°.	Berechnet.
C	30,4	30,4	30,3
H	5,7	5,7	5,6
J	—	—	64,1
			100,00

Feuchtes Silberoxyd zersetzt das Jodwasserstoffamylen augenblicklich unter Wärmeentwickelung und Bildung von Jodsilber: Diese Einwirkung geht schon bei 0° vor sich und mit einem sorgfältig von überschüssigem Jod gereinigten Product. Es entsteht dabei eine gewisse Menge Amylen, das Hauptproduct ist aber ein organisches Hydrat, welches als isomer mit dem Amylalkohol angesehen werden muss. Um diesen Körper zu isoliren, schlägt man folgendes Verfahren ein:

Nach Zersetzung von 35 Gr. Jodwasserstoffamylen durch überschüssiges feuchtes Silberoxyd erhitzt man im Oelbad, wobei Wasser und eine leichtere darin unlösliche Flüssigkeit überdestillirt. Man trennt die obenaufschwimmende Flüssigkeit, trocknet und destillirt sie. Sie beginnt bei 40—50° zu sieden, dabei destillirt eine kleine Menge Amylen, der grösste Theil der Flüssigkeit geht aber zwischen 90—110° über, darüber steigt das Thermometer rasch, und zwischen 130 und 150° destilliren nur einige Tropfen.

Der zwischen 90 und 110° übergegangene Theil wurde für sich destillirt, der Siedepunkt näherte sich 105°. Es wurde der zwischen 100 und 108° destillirte Theil analysirt, dann dieser abermals destillirt und das zwischen 10[illegible] und 108° Uebergegangene zur Analyse verwendet. Diese Producte enthielten kein Jod und gaben:

	100—108°.	104—108°.	105—108°.	110°.		
C	69,0	68,3	68,6	69,6	C_5	68,2
H	13,8	13,8	14,0	—	H_{12}	13,6
O	—	—	—	—	O	28,2
						100,0

Diese Analysen zeigen, dass die zwischen 100—108° übergegangene Flüssigkeit noch eine Spur Amylen enthielt, dass der zwischen 104 und 108° destillirte Theil rein war und der bei 110° siedende eine an Kohlenstoff reichere

erbindung enthielt. Das bei 130—150 Destillirende ent-
elt C = 74,5, H = 14,2.

Die bei 105—108° siedende Flüssigkeit riecht durch-
ingend, ätherisch, ganz anders als Amylalkohol und hat
i 0° das spec. Gew. 0,829.

1,5 Grm. wurden vorsichtig und unter Abkühlung bis
mit $1\frac{1}{2}$—2 Vol. Schwefelsäure gemengt. Das Gemisch,
t durchgeschüttelt, war nicht vollständig durchsichtig
d nach einer Stunde hatte sich daraus eine dicke Schicht
ıer klaren Flüssigkeit abgeschieden, deren Menge sich
ch bis zum anderen Tag vermehrte, so dass die Schicht
t die Hälfte des Volumens der ursprünglichen Flüssig-
it ausmachte.

Dieser Körper war ein Kohlenwasserstoff (Di- und Tri-
ıylen) entstanden durch Schwefelsäure aus dem Hydrat
$H_{12}\Theta$ und enthielt:

	200°.	Berechnet.
C	85,6	85,7
H	14,6	14,3

Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit gab nach Sätti-
ng mit kohlensaurem Baryt und Abdampfen wohl viel
ückstand aber keinen amylschwefelsauren Baryt.

Als andererseits 1,5 Grm. reiner Amylalkohol ebenso
handelt wurden, erhielt man eine schöne Krystallisation
n amylschwefelsaurem Baryt.

2) Bringt man Amyljodür mit einer äquivalenten Menge
m in Aether vertheiltem essigsauren Silberoxyd zusammen,
findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung
att, wohl aber beim Erhitzen in verschlossenem Gefäss auf
00°. Bei der Destillation geht anfangs Aether über, dann
sigsaures Amyloxyd fast in berechneter Menge. Der
irngeruch dieses Aethers ist sehr stark und charakteristisch.

Wenn man Jodwasserstoffamylen ebenso mit essigsau-
em Silber zusammenbringt und bis 0° abkühlt, so tritt
ugenblicklich unter Bildung von Jodsilber Reaction ein.
ei der Destillation geht anfangs Aether und Amylen, dann

Essigsäure über, endlich steigt das Thermometer bis 130°. Die über 100° destillirende Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron geschüttelt, decantirt und wieder destillirt. Zwischen 120 und 130° konnte nur wenig gesammelt werden, es hatte beinahe die Zusammensetzung des essigsauren Amyloxyds, war aber nicht identisch damit, denn es roch ganz anders.

3) Bromwasserstoff verbindet sich mit dem Amylen zu Bromwasserstoffamylen, das isomer aber nicht, wie Berthelot meint, identisch mit Bromamylen ist. Es siedet bei 110°. Das bei 108—113° Uebergegangene hatte folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.
C	39,8	39,7
H	7,6	7,3

Feuchtes Silberoxyd giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoffamylen, Bromsilber, etwas Amylen und ein Hydrat, das mit dem aus der Jodwasserstoffverbindung erhaltenen identisch zu sein scheint.

4) Diese Untersuchungen scheinen ein Beweis zu sein für die Isomerie des Amyljodürs und Bromürs, und der Verbindungen der Jodwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure mit Amylen einerseits, sowie des Amylalkohols und des Hydrats, welches durch Wasser und Silberoxyd aus dem Jodwasserstoffamylen entsteht. Diese schon bei gewöhnlicher Temperatur so energische Wirkung beweist, dass die Jodwasserstoffsäure nur schwach mit dem Amylen verbunden ist. Man kann annehmen, dass in diesem Jodür und in dem Hydrat, welches ihm entspricht, und welches man *Amylenhydrat* nennen kann, das Amylen seinen zweiatomischen Charakter beibehält. Es wird angenommen, dass es sich so beim Amylenbromür verhalte, und aus meinen Versuchen geht hervor, dass das Bromwasserstoffamylen eine ähnliche Constitution besitzt. HBr zeigt sich in der Th äquivalent BrBr. Diese Beziehungen der Isomerie kann man durch folgende rationelle Formeln veranschaulichen:

$(\mathrm{C_5H_{11}})'\mathrm{H}$ — Amylhydrür. $(\mathrm{C_5H_{10}})''\left\{\begin{matrix}\mathrm{Br}\\\mathrm{Br}\end{matrix}\right.$ — Amylenbromür.

$(\mathrm{C_5H_{11}})'\mathrm{Br}$ — Amylbromür. $(\mathrm{C_5H_{10}})''\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Br}\end{matrix}\right.$ — Amylenbromwasserstoff.

$(\mathrm{C_5H_{11}})\mathrm{HO}$ — Amylalkohol, Amylhydrat. $(\mathrm{C_5H_{10}})''\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right.\mathrm{O}$. — Amylenhydrat.

Die zweite Reihe der Körper scheint in bestimmten [Be]ziehungen zum Amylglykol zu stehen:

$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C_5H_{10}})''\\\mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$. — Amylglykol. $(\mathrm{C_5H_{10}})''\left\{\begin{matrix}\mathrm{Br}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right.\mathrm{O}$. — Bromwasserstoff-Amylglykol. $(\mathrm{C_5H_{10}})''\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right.\mathrm{O}$. — Amylglykolhydrin oder Amylenhydrat.

Schliesslich erwähne ich noch, dass durch Verbindung [de]r Wasserstoffsäuren mit dem Caproylen, Oenanthylen, Ca[pr]ylen den obigen Verbindungen homologe entstehen und [m]an wahrscheinlich mit diesen dem Amylenhydrat homologe [H]ydrate wird erhalten können. Auch ist durch meine Ver[su]che die Existenz einer Reihe mit den gewöhnlichen Al[ko]holen isomerer Hydrate nachgewiesen, und ich glaube, [da]ss in dem untersten Gliede beide Reihen in eine zusam[m]enlaufen, denn ich habe z. B. gefunden, dass das aus [Pr]opylen und Jodwasserstoff entstehende Propyljodür bei [8]9° siedet, also ganz wie das kürzlich von Friedel er[ha]ltene Propyljodür. Ersteres reagirt bei gewöhnlicher [T]emperatur nicht auf feuchtes Silberoxyd, ähnlich wie Jod[wa]sserstoffamylen und kann in einen Alkohol umgewandelt [w]erden, welcher ein in trockner Luft efflorescirendes pro[py]lschwefelsaures Salz liefert, das ganz das Ansehen hat [wi]e das aus gewöhnlichem Propylalkohol bereitete. Weitere [V]ersuche werden darüber mit Bestimmtheit entscheiden.

XXXIX.
Ueber die Hydrate der Kohlenwasserstoffe, namentlich über Amylenhydrat.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LVI, p. 715.)

Wenn man Amylenhydrat einige Stunden auf 200° erhitzt, so zersetzt es sich vollständig in Amylen und Wasser.

Es absorbirt Jodwasserstoffgas mit Begierde, indem es sich erhitzt. Erhält man die Flüssigkeit bei niederer Temperatur, so scheidet sie sich bald in 2 Schichten. Die obere ist reines bei 130° siedendes Jodwasserstoffamylen, die untere ist eine gesättigte wässrige Lösung von Jodwasserstoffsäure.

Leitet man Chlorwasserstoff in durch Eis gekühltes Amylenhydrat, so bildet sich ebenfalls wieder unter Auftreten von Wasser Chlorwasserstoffamylen. Dieses besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Amylchlorür, siedet aber ungefähr 10° tiefer als letzteres.

Auch Brom reagirt heftig auf Amylenhydrat, jeder Tropfen desselben bringt Zischen hervor. Mischt man bei sehr niederer Temperatur 2 At. des ersteren mit 1 Mol. des letzteren, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, welche sich aber in gewöhnlicher Wärme in Folge plötzlich eintretender Reaction des Broms auf das Amylenhydrat in Wasser und Bromamylen zerlegt. Ich habe gefunden, dass die Menge des ausgeschiedenen Wassers nahezu dieselbe ist wie die im Amylenhydrat enthaltene. Eine secundäre Reaction giebt Veranlassung zur Bildung einer gewissen Menge Bromwasserstoff.

Chlor reagirt ähnlich aber weniger rein. Es entsteht abgesehen von gechlorten Producten, welche bei höher Temperatur sieden und wahrscheinlich ein Gemenge von Chloramylen und seinen chlorirten Derivaten sind, bei 90°

siedendes Chlorwasserstoffamylen. Letzteres entsteht durch eine secundäre Reaction von gebildeter Chlorwasserstoffsäure auf einen Ueberschuss von Amylenhydrat.

Erhitzt man während langer Zeit Amylenhydrat mit Essigsäure im Wasserbade, so wird Amylen frei und es entsteht eine sehr kleine Menge eines bei 125° siedenden Products, das nahezu wie Amylenacetat zusammengesetzt ist.

Natrium zersetzt das Amylenhydrat unter Wasserstoffentwickelung; bei Auflösung von 1 Aeq. des Metalls in Amylenhydrat erhält man eine farblose Masse, halb durchsichtig, schmelzbar und von der Zusammensetzung des Amylennatrons, $C_5H_{11}NaO = C_5H_{10}, NaHO$. Mit Jodwasserstoffamylen behandelt gab dieser Körper Amylen, Amylenhydrat und Jodnatrium:

$$C_5H_{10}, NaHO + C_5H_{10}, HJ = C_5H_{10} + C_5H_{10}, H_2O + NaJ.$$

Wasser scheidet aus der Natronverbindung aufs Neue bei 104° siedendes Amylenhydrat aus.

Wasserstoffamylen mit Natrium behandelt zersetzt sich vollständig in Jod, welches Jodnatrium giebt, in Amylen und in freien Wasserstoff. Es entsteht keine Spur eines in höherer Temperatur siedenden Carbürs. Bekanntlich giebt Amyljodür unter diesen Umständen bei 158° siedendes Amyl.

Beim Eintragen von Jodwasserstoffamylen in alkoholische Kalilösung tritt Erhitzung und Abscheidung von Jodkalium ein; beim Destilliren geht viel Amylen über. Ebenso wirkt Ammoniak, es bildet sich Jodammonium und Amylen, gleichzeitig aber entsteht eine gewisse Menge einer ammoniakalischen Base, welche identisch oder vielleicht isomer mit Amylamin ist.

Man sieht, dass bei allen Reactionen, welchen ich das Hydrat oder das Jodwasserstoffamylen unterworfen habe, Amylen abgeschieden wird. Es ist diess eine charakteristische Eigenschaft dieser Verbindungen, durch welche sie sich gut von ihren Isomeren, dem Amylalkohol und Amyljodür unterscheiden. Während die Gruppe Amyl, C_5H_{11}, welche im freien Zustande nicht existirt, leicht aus einer Verbindung in eine andere übertragen wird, tritt die Gruppe *Amylen in dem Hydrat* und der Jodwasserstoffverbindung

so zu sagen bei dem geringsten Anstoss in Freiheit. Es scheint dass dieselbe nur in sehr schwacher Vereinigung mit dem Wasser oder der Jodwasserstoffsäure ist und dieser Umstand gestattet uns die isomeren Beziehungen zwischen dem Amylalkohol und dem Amylenhydrat, und deren resp. Derivaten zu erklären.

Das Amylen ist ein nicht gesättigter Kohlenwasserstoff, es verbindet sich mit Jodwasserstoff, um zur Sättigung zu gelangen. Dass die so gebildete Verbindung nicht identisch sondern isomer mit Amyljodür ist, kann daher rühren, dass das Jod in dem Molekül der Jodwasserstoffverbindung einen gewissen Platz einnimmt, während es im Amyljodür einen anderen Platz hat, dass es ferner in dem ersteren die Sättigung eines gewissen Atomes Kohlenstoff, im zweiten die Sättigung eines anderen Atomes Kohlenstoff vervollständigt.

Es kann aber auch sein, dass Jod und Wasserstoff bei Verbindung mit Amylen nicht eine Lücke ausfüllen, indem sie sich mit dem einen oder anderen durch Wasserstoff nicht vollständig gesättigten Kohlenstoffatom verbinden, sondern sich in irgend einer Art durch die Resultirende ihrer Affinitäten als Ganzes mit dem ganzen Molekül Amylen verbinden. Diese letztere Hypothese stimmt besser mit den Thatsachen überein als die erstere; sie giebt in der That Rechenschaft von der Leichtigkeit, mit welcher sich das Amylen bei den verschiedensten Reactionen wieder aus der Jodwasserstoffverbindung oder dem Hydrat ausscheidet. Das Ganze dieser Reactionen sowie die Bildung der besprochenen Verbindung wird ausgedrückt durch die Namen Jodwasserstoffamylen, Amylen und Amylenhydrat und durch die Formeln:

$$C_5H_{10}\left\{\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right., \qquad C_5H_{10}\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.O, \qquad C_5H_{10}, H_2O.$$

Die Wahl anderer Namen und anderer rationeller Formeln würde uns von den Thatsachen entfernen und zu nicht zu rechtfertigende Hypothesen führen.

Wie dem auch sei, die hier besprochene Isomerie macht sicht nicht nur in Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften geltend. Man weiss, dass der inactive Amylalkohol Pasteur's von dem gewöhnlichen sich nur durch sehr

Rotationsvermögen und einen um 2° verschiedenen Siedepunkt unterscheidet, die chemischen Eigenschaften beider Substanzen sind dieselben.

Solche Isomerien, welche sich nur in den physikalischen Eigenschaften geltend machen, verdienen kaum diesen Namen, und man muss sie in allen Fällen von den Isomerien unterscheiden, welche auf Verschiedenheiten in chemischen Eigenschaften beruhen. Ich glaube gezeigt zu haben, dass diese Verschiedenheiten bei den in Rede stehenden Körpern sehr tiefgreifende sind.

Endlich ist das Amylenhydrat nicht der einzige Körper seiner Art. Durch Verbindung von Hexylen mit Jodwasserstoff erhielt ich die Verbindung C_6H_{12},HJ, welche in Gegenwart von Wasser und Silberoxyd einen Theil des Carbürs regenerirt, aber auch eine gewisse Menge bei 130° siedendes Hexylenhydrat, C_6H_{12},H_2O, liefert. Ich habe das Hexylen durch eine neue Reaction dargestellt, die ich nächstens mittheilen werde. Andererseits habe ich gezeigt, dass sich das von Wanklyn und Erlenmeyer aus Mannit erzeugte Hexylen ebenfalls mit Jodwasserstoff verbindet; es scheint mir aber ein höher siedendes Product als mit meinem Hexylen zu bilden.

Das Octylen (Caprylen Bouis') verbindet sich auch mit Jodwasserstoff, die entstehende Verbindung giebt aber mit Wasser und Silberoxyd hauptsächlich den Kohlenwasserstoff und nur Spuren eines sauerstoffhaltigen Körpers.

Aus Voranstehendem ergiebt sich, dass das Amylenhydrat in gewisser Art die experimentelle Bestätigung der Theorie ist, durch welche Dumas früher die Constitution der Alkohole erklärte, eine Theorie, welche sich jedoch nicht auf die Alkohole, sondern nur auf deren Isomere anwenden lässt. Dem Amylenhydrat wird man vielleicht den Hexylalkohol Wanklyn und Erlenmeyer's anreihen müssen, sowie den Alkohol, welchen de Luynes aus dem kürzlich beschriebenen Jodür wird erhalten können. Diese Verbindungen werden sich den lange bekannten Hydraten des Terpentinöls an die Seite stellen.

XL.
Ueber die Amylalkohole.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. LVI, p. 700.)

Es giebt zwei allgemeine Methoden, Alkohole aus Kohlenwasserstoffen zu bilden, nach der einen verbindet man Sauerstoff mit den Carbüren $C_{2n}H_{2n+2}$, nach der andern die Elemente des Wassers mit den Carbüren $C_{2n}H_{2n}$. Nach der ersten Methode habe ich z. B. das Sumpfgas C_2H_4 durch den intermediären Aether C_2H_3Cl in Methylalkohol $C_2H_4O_2$, übergeführt. Die schönen Untersuchungen von Pelouze und Cahours über das amerikanische Steinöl, sowie die Schorlemer's über gewisse Oele aus Steinkohlen haben den Beweis geliefert, dass diese Methode auf ganze Reihen der Homologen des Sumpfgases anwendbar ist.

Die Hydratation der Carbüre $C_{2n}H_{2n}$ lässt sich durch vorherige Vereinigung mit Schwefelsäure oder den Wasserstoffsäuren bewirken. Auf diese Weise habe ich den gewöhnlichen und den Propylalkohol erzeugt, und beschränkte mich darauf, nachgewiesen zu haben, dass die Carbüre höherer Ordnung wie das ölbildende Gas und das Propylen die Eigenschaft haben, sich mit Wasserstoffsäuren verbinden zu können. Williams hat neuerlich gezeigt, dass sich diese Reaction allgemein auf alle Homologen des ölbildenden Gases, welche in der Bogheadkohle enthalten sind, anwenden lässt.

Verschiedene Thatsachen veranlassen die Frage, ob die von den Carbüren $C_{2n}H_{2n}$ derivirenden Hydrate identisch sind mit den Oxyden, welche aus den Carbüren $C_{2n}H_{2n+2}$ gebildet werden können, und ebenso mit den bei der Gährung entstehenden Alkoholen. Man weiss in dieser Beziehung folgendes:

Die Identität des durch Synthese gebildeten Aethylalkohols mit dem durch Gährung entstehenden scheint mir

icht zweifelhaft zu sein; alle physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Körper und ihrer Aether, sowie e Krystallform ihrer äthylschwefelsauren Barytsalze sind bsolut identisch.

Die zwei Propylalkohole dagegen unterscheiden sich rch Geruch, Löslichkeit in Wasser, Siedepunkt (der künstl. opylalkohol siedet 12—15° tiefer als der durch Gährung tstandene) und wahrscheinlich auch durch die Eigenhaften der Buttersäureäther und anderer Aether.

Aehnliche Verschiedenheiten finden sich bei den Amylkoholen. Bei Angabe der synthetischen Bildung der nylchlorwasserstoff- und Amylbromwasserstoffverbindungen tte ich vorher gesehen, dass der daraus abstammende nylalkohol nicht identisch sein würde mit dem Amylalkol der Gährung (vergl. Berthelot: Chim. organ. t. II, 754). Und in der That hat Würtz, der dieses Hydrat ierst erhielt, einen Unterschied in seinem Geruch, seinem edepunkt und dem seiner Verbindungen (er liegt 15—20° efer), sowie in seiner grösseren Fähigkeit, Wasser abzugeni etc. beobachtet. Die Verschiedenheiten sind solche, dass an sich fragen könnte, ob dieses Hydrat wirklich die Eigenhaften eines Alkohols besitzt. Um diese Frage aufzuären, habe ich folgende Versuche unternommen.

Ich habe anfänglich versucht, das Amylenhydrat mitlst Schwefelsäure zu bereiten, habe aber nur sehr wenig usbeute erhalten. Fast die ganze Menge des Carbürs ildet entweder polymere Verbindungen oder eine comlexe und beständige Säure, ähnlich der Isäthionsäure. Ich endete daher Wasserstoffsäuren an, indem ich namentlich ie Einwirkung der Chlorwasserstoffverbindung auf Alkaliılze benutzte, um die störenden Einflüsse von Jod und ilber zu umgehen. So entsteht die Verbindung $C_{10}H_{10},HCl$, enn man Amylen in der Kälte löst in seinem vierfachen olumen absoluten mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkools. Man lässt 24 Stunden stehen, verdünnt mit Wasser nd destillirt die obenschwimmende Schicht. Die Verbinıng siedet bei 85° (beträchtlich tiefer als ich früher anab) und riecht ähnlich der holländischen Flüssigkeit. Ich ess *auf diesen Körper einwirken*: 1) wässrige Kalilösung,

2) benzoësaures und essigsaures Natron. Die Zersetzungen gehen langsam vor sich und erfordern eine Temperatur von 120—150° während 24—100 Stunden.

1) Kali lieferte als Hauptproduct Amylen und Amylenhydrat als Nebenproduct.

2) Trocknes benzoësaures Natron gab auch Amylen als Hauptproduct, jedoch auch Amylenbenzoësäureäther in beträchtlicher Menge. Dieser Aether regenerirt Amylenhydrat.

Essigsaures Natron gab ähnliche Resultate und noch mehr Amylen.

Benzoësaures Natron unter Zusatz von Alkohol gab Amylen, Aethyläther, ein wenig Amylenhydrat, $C_{16}H_{16}O_{2}$, Benzoësäureäthyläther etc.

Um den Werth dieser Resultate festzustellen, muss man dieselben Versuche mit dem durch Gährung erhaltenen Amylchlorwasserstoffäther anstellen.

Aus den Versuchen Balard's weiss man, dass derselbe durch Kalihydrat in Amylen übergeht. Benzoësaures Natron gab eine kleine Menge Amylen und viel gewöhnlichen Benzoësäureamyläther. Essigsaures Natron gab ebenfalls ein wenig Amylen und Essigsäureamyläther, der fähig ist, den Gährungsalkohol wieder zu regeneriren, und endlich gab benzoësaures Natron und Alkohol ein wenig Amylen, Aethyläther und Benzoësäureäthyl- und Amyläther etc.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das künstliche Amylenhydrat ebenso mit den Sauerstoffsäuren und den Wasserstoffsäuren Aether bildet wie der durch Gährung entstehende Amylalkohol. Die mit Wasserstoffsäuren gebildeten Aether beider Alkohole erleiden dieselben Zersetzungen; sie liefern mit einem Sauerstoffsalz beide Amylen und einen dem Salze entsprechenden Aether, nur herrscht das Amylen bei Anwendung des künstlichen Alkohols vor, während es aus dem Gährungsalkohol in viel geringerer Menge entsteht. Diess ist aber nur eine Verschiedenheit in den Reactionen, nicht in der chemischen Function.

Um diese Resultate zu vervollständigen, musste noch der aus dem Carbür $C_{10}H_{12}$ erzeugte Alkohol untersucht werden. Der Siedepunkt des Chlorwasserstoffamyläthers

$_{5}H_{11}Cl$, von Pelouze und Cahours aus diesen Carbüren
:gestellt, beweist dass er isomer, nicht identisch mit dem
rivat von $C_{10}H_{10}$ ist; er nähert sich im Gegentheil mehr
n aus Gährungsalkohol stammenden Aether. (Man weiss
rch Pasteur, dass der Gährungsalkohol selbst ein Ge-
enge zweier isomerer Körper ist, von denen der eine
tationsvermögen besitzt).

Durch Cahours' Güte war es mir möglich, die homo-
ge Verbindung $C_{12}H_{13}Cl$ (Chlorwasserstoffcaproyläther),
stammend von $C_{12}H_{14}$, untersuchen zu können. Diese
ebt mit essigsaurem Natron erhitzt Caproylen, $C_{12}H_{12}$, in
rklicher Menge, vorherrschend aber Essigsäurecaproyl-
her, dessen Geruch an Birnen und Steinöl erinnert. Dieser
alorwasserstoffäther nähert sich daher dem aus Gährungs-
kohol entstehenden Amyläther.

Es scheint aus diesen Thatsachen hervorzugehen, dass
e aus den verschiedenen Carbüren entstehenden Alkohole
cht identisch sind, obwohl sie dieselbe Zusammensetzung
id dieselbe chemische Function besitzen. Hier wie in
ner grossen Anzahl von anderen Fällen behalten die Kör-
r gleicher Zusamensetzung, aber durch verschiedene Re-
tionen entstanden, bestimmte Unterschiede, die ihnen ge-
issermaassen das Siegel ihres Ursprungs aufprägen, und
n so deutlicher ausgesprochen sind, einer je höheren Ord-
ing das Molekül angehört. Wir bemerken übrigens, dass
an leicht von einem von dem Carbür $C_{2n}H_{2n}$ derivirenden
lkohol in den isomeren vom Carbür $C_{2n}H_{2n+2}$ abstammen-
en übergehen kann und umgekehrt. In der That liefern
eide Alkohole durch Wasserentziehung dasselbe Carbür
$_{2n}H_{2n}$. Dieses aber kann mit Brom verbunden werden,
$_{2n}H_{2n}Br_2$, und giebt durch Ersetzung des Broms durch
Vasserstoff das Carbür $C_{2n}H_{2n+2}$. Man geht also nach Be-
eben von einem Carbür zum anderen und folglich von
nem Alkohol in seinen isomeren über.

XLI.
Ueber das Amylenhydrat.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LVI, p. 793.)

Die in vorstehender Abhandlung beschriebenen Versuche Berthelot's zur Lösung der Frage, ob das Amylenhydrat in der That die Eigenschaften eines Alkohols besitzt, veranlassen mich zu folgenden Bemerkungen:

Berthelot hat unter anderen die Einwirkung von Chlorwasserstoffamyl auf benzoësaures und essigsaures Natron studirt und dabei als Hauptproduct Amylen erhalten nebst einer Substanz, die er Benzoësäureamyläther nennt; er sagt ferner, dass essigsaures Natron ähnliche Resultate liefere, nur herrsche dabei Amylen mehr vor.

In meiner ersten Abhandlung über das Amylenhydrat (s. vorstehende Abhandlung p. 237) beschrieb ich einen ähnlichen Versuch (Erhitzen des Jodwasserstoffamylens mit essigsaurem Silberoxyd) der mir dasselbe Resultat lieferte. Ich sagte, die erhaltene Flüssigkeit habe *nahezu* die Zusammensetzung des essigsauren Amyloxyds, denn die Analysen gaben:

			$C_3H_{10}C_2H_4O_2$ (essigs. Amylenoxyd).
C	64,8	65,0	64,6
H	11,0	11,6	10,77

Dieselben lassen übrigens keinen Zweifel über die Zusammensetzung des erhaltenen Körpers zu. Ich habe noch mehr gethan: ich habe dieses Acetat durch Kali verseift und das in geringer Menge freigewordene Hydrat analysirt. Es gab C = 66,0, H = 12,5, statt C = 68,2, H = 13,6; wegen dieser Abweichung glaubte ich die Analyse nicht anführen zu dürfen.

Ferner bemerke ich, dass ich das Amylenacetat nicht nur Doppelzersetzung der Jodwasserstoffverbindung,

sondern auch durch directes Erhitzen des Amylenhydrats mit Essigsäure erhalten habe.

Meine Versuche lassen daher keinen Zweifel darüber, dass das Amylenhydrat mit den zusammengesetzten Aethern analoge Verbindungen bilden kann, und ich suche vergebens in Berthelot's Mittheilung nach etwas Neuem in dieser Beziehung. Er hat das Chlorwasserstoffamylen durch die Jodverbindung, und das essigsaure Silber durch essigsaures und benzoësaures Natron ersetzt und hat festgestellt, wie ich bereits vor ihm zeigte, dass bei dieser Reaction Amylen in beträchtlichen Mengen frei wird.

Ich stimme mit Berthelot übrigens überein, wenn er die Unterschiede hervorhebt, die zwischen dem Amylalkohol und dem Amylenhydrat existiren und die man so ausdrücken kann: während erstere Verbindung und ihre Derivate nur durch verhältnissmässig kräftige Reactionen in Amylen übergehen, wie die Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol (Balard) oder des trocknen Silberoxyds auf Jodamyl (Würtz) zeigt, wird aus dem Amylenhydrat und dem Amyljodür durch die verschiedensten Reactionen und gleichsam durch einen geringen Anstoss das Amylen frei. Berthelot denkt ohne Zweifel wie ich, dass die Fälle von Isomerie, die ich zwischen den Verbindungen um die es sich handelt, beobachtet habe, ganz andrer Art sind als die von Pasteur zwischen dem activen und inactiven Amylalkohol entdeckten. Was ich aber aufrecht erhalte, ist, dass Berthelot nicht den fraglichen Fall von Isomerie *vorausgesehen* hat, d. h. die Verschiedenheiten in den chemischen Eigenschaften, die ich zuerst zwischen dem Amylalkohol und dem Amylenhydrat beobachtet habe. Nachdem er bewiesen hat, dass die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ die auffallende Eigenschaft besitzen, sich mit den Wasserstoffsäuren verbinden zu können, beschrieb er unter den Namen *Chlorwasserstoff-Amyläther* (Siedepunkt 100°) und *Bromwasserstoff-Amyläther* (Siedepunkt 120—125°) die Producte der Verbindung des Amylens mit der Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure. Er hält diese Verbindungen für identisch mit dem Chlorwasserstoffamyläther oder Chloramyl und dem *Bromwasserstoff-Amyläther* oder Bromamyl, indem er jedes-

mal einen Vorbehalt wegen des Rotationsvermögens m...
Man hat gezeigt, diess sind seine eigenen Worte, dass Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$ aus dem Amylen $C_{10}H_{10}$ erha... werden kann, d. h. aus einer Substanz, die wir selbst d... reine Synthesen aus den Elementen bilden können; ab... ist fast gewiss, dass der künstliche Amylalkohol kein ...tationsvermögen besitzt (Vergl. Berthelot's Chim. or... t. II, p. 754). Als ich bei meinen Untersuchungen übe... synthetische Bildung des Kohlenwasserstoffes C_5H_{10} auf ... sen Gegenstand geführt wurde, zeigte ich, dass der ... Berthelot Bromwasserstoffamyläther genannte Körper, ... 110° siedend, isomer und nicht identisch mit dem Bromam... ist und dass das durch Silberoxyd und Wasser entstehend... Hydrat nicht inactiver Amylalkohol ist, wie es nach Ber... thelot's Voraussicht sein musste, sondern Amylenhydr... ein neuer Körper, der einem neuen Typus angehört u... welcher, obwohl er in gewisser Hinsicht die Rolle ein... Alkohols spielt, sich doch vollständig von den gewöhn... chen Alkoholen unterscheidet.

In Bezug auf vorstehende Notiz bemerkt Berthel... (Compt. rend. t. LVI, p. 844):

Es handelt sich nicht darum eine Isomerie aufzustell... welche von Würtz selbst sehr gut nachgewiesen word... ist, sondern um die Vergleichung der Reactionen des Am... chlorwasserstoffäthers vom Amylen mit denen des Amylchl... wasserstoffäthers vom Gährungsalkohol. Ich habe gezei... und diess war neu, dass letzterer Aether bei schwach... Reactionen, wie sie essigsaures oder benzoësaures Nat... ausüben, Amylen liefern kann, gerade unter denselben ... dingungen unter denen das Chlorwasserstoffamylen sol... giebt. Ferner zeigte ich, dass man mit dem Chlorwas... stoffamyläther aus Amylen Amyläther der Sauerstoffsäu... erhalten kann, aus welchen sich Amylenhydrat reprodu... ren lässt; auch diess war neu und darin allein besteht ... strenge Beweisführung für die Constitution dieser Aethe...

Ich schloss aus diesen Thatsachen: 1) dass der Ch... wasserstoffamyläther aus Amylen im Allgemeinen ... dem gleichen Aether aus Gährungsalkohol nicht durch...

Natur seiner Zersetzungsproducte verschieden ist; der Unterschied liegt nur in ihrer relativen Menge; 2) dass das Amylenhydrat ebensogut ein Alkohol ist, wie der durch Gährung erzeugte Amylalkohol. Diese letztere Ansicht ist sehr verschieden von der welche Würtz indirect in seiner ersten Notiz ausgesprochen hat, indem er dem Hydrat und seinen Derivaten die Namen Alkohol und Aether verweigerte und die er direct am Ende seiner zweiten Notiz doch aussprach, indem er sagte das Amylenhydrat und seine Analogen seien keine Alkohole sondern Isomere davon. Diess scheint mir gerade das Gegentheil von dem zu sein was sich aus meinen Untersuchungen ergiebt.

XLII.

Ueber die inactiven Camphersäuren.

I. Chautard hat vor einigen Jahren die Eigenschaften eines Camphers aus Matricaria beschrieben, der in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften identisch mit dem japanischen Campher ist, nur mit dem Unterschiede, dass er genau so stark nach Links wie der gewöhnliche Campher nach Rechts dreht. Wenn man gleiche Gewichte beider Campherarten zusammenmischt, so erhält man einen vollkommen inactiven Campher, den der Verf. *Racemcampher* (*camphre racemique!*) nennt. Er zeigte ferner, dass sowohl der linksdrehende Campher als der Racemcampher durch Behandlung mit Salpetersäure eine eigene Camphersäure liefern, welche dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften besitzt wie die gewöhnliche rechte Camphersäure. Alle diese verschiedenen Säuren unterscheiden sich aber durch ihre optischen und krystallographischen Eigenschaften von einander gerade so wie die verschiedenen Weinsäuren.

Jede dieser zwei neuen Reihen umfasst also 3 Glieder: den rechten, den linken und den Racemcampher oder *durch Compensation inactiv* gewordenen. Nunmehr hat der

Verf. (Compt. rend. t. LVI. p. 698) das vierte Glied dieser Reihe gefunden, d. h. den durch Constitution inactiven Campher, sowie die Para- oder Racemocamphersäure.

Die durch Compensation entstehende inactive Camphersäure, die *Para-* oder *Racemocamphersäure* entsteht durch Oxydation des Racemcamphers mittelst Salpetersäure oder durch Zusammenbringen gleicher Gewichte der rechten und der linken Camphersäure. Wenn man concentrirte alkoholische Lösungen dieser beiden letzten Säuren zusammenmischt, so entsteht augenblicklich ein weisser Niederschlag, während sich die Temperatur beträchtlich erhöht: in einem Versuch stieg sie um mehr als 30°.

Die Paracamphersäure ist weniger löslich als die zwei Säuren aus denen sie entsteht; es lösen sich in Alkohol 33 p.C., in Aether 28 p.C., in Wasser nur 1 p.C., in Chloroform ist sie noch schwerer löslich. Abgesehen von diesen Verschiedenheiten in der Löslichkeit und ihrer völligen Inactivität gegen polarisirtes Licht zeigt sie aber grosse Aehnlichkeit mit den beiden activen Säuren, sie hat z. B. dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Sättigungsvermögen. In Krystallen ist sie schwieriger zu erhalten, dieselben sind schiefe rhombische Prismen und zeigen keine Spur von Hemiëdrie.

Ihre Alkalisalze sind sehr löslich in Wasser und nicht krystallisirbar. Das Barytsalz bildet kleine prismatische Nadeln und löst sich in 10 Th. Wasser.

Bei längerem Kochen von 10 Th. Paracamphersäure, 20 Th. absol. Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure erhält man einen Rückstand, der mit Wasser verdünnt ein öliges Product abscheidet, das wieder Paracamphersäure ist. Diese sehr klebrige Flüssigkeit hat einen besondern Geruch, ist schwerer als Wasser und zersetzt sich durch Wärme in Paracamphersäureäther und wasserfreie Paracamphersäure. Letztere löst sich in kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten wasserfrei daraus ab, während der Aether aus der alkoholischen Mutterlauge durch Wasser gefällt werden kann.

Die wasserfreie Paracamphersäure krystallisirt aus Chloroform in kleinen Nadeln. Es lösen sich davon in Chloro-

rm 25 p.C., in Aether 4 p.C. und in Alkohol 1½ p.C. Sie
t dieselbe Zusammensetzung und Krystallform wie die
chte und linke Camphersäure.

Der Paracamphersäureäther ist ein farbloses, stark rie-
endes Oel, siedet zwischen 270 und 275° und hat das
ec. Gew. 1,03 bei 15°.

Kocht man diesen Aether mit concentrirter Kalilösung
wird Alkohol regenerirt und es entsteht die *durch Constitution
active Säure*, die verschieden von der ist, welche man zur
rstellung des Aethers angewendet hatte. Diese neue
ure ist pulvrig, nicht krystallisirbar und fast völlig unlös-
h in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sie giebt mit
n Alkalien nicht krystallisirbare Salze, mit Ammoniak
ne sehr lösliche Verbindung die sich beim Concentriren
r Lösung zersetzt. Die Säure ist schmelzbar und unter
Vasserverlust sublimirbar, wobei sich aber ein Theil der
ure zersetzt. Ihr Rotationsvermögen ist gleich null, wie
ch an einer Lösung in Chloroform bei 500 Mm. Röhren-
nge zeigte.

Für die Zusammensetzung dieser Säure fand der Verf.:

	I.	II.
Kohlenstoff	59,7	58,9
Wasserstoff	8,6	8,1

Der Verf. hat endlich auch den Campher aus Lavendel
rgestellt und gefunden dass derselbe inactiv ist; da er
ei Behandlung mit Salpetersäure eine Camphersäure giebt,
ie ganz identisch mit der nach obigem Verfahren erhalte-
en ist, so glaubt der Verfasser dass derselbe ebenfalls aus
inem rechts- und einem linksdrehenden Campher zusam-
engesetzt ist.

XLIII.
Notizen.

1) Krystallisirter Bitterstoff des Hopfens.

Dr. J. C. Lermer (Polytechn. Journ. Bd. 169, p. 54.) ist es gelungen nach folgender von ihm sehr umständlich beschriebenen Methode den Bitterstoff des Hopfens krystallinisch darzustellen. Frischer Hopfen wird mit Aether extrahirt, der Aetherauszug im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Alkohol von 90 p.C. behandelt, wobei viel Myricin zurückbleibt. Der weingeistige Auszug wird abermals abdestillirt und von Neuem in in Aether aufgenommen, sodann die ätherische Lösung mit starker Kalilauge anhaltend geschüttelt bis beim Behandeln mit frischer Kali oder Natronlauge diese keine tiefgelbe Farbe mehr annimmt. Die abgeschiedene ätherische Lösung wird nun mit reinem Wasser geschüttelt, wobei das Hopfenbitter vorzugsweise in die untere wässrige Schichte tritt. Diese wird mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt. Der entstehende krystallinische blaue Niederschlag enthält das Hopfenbitter an Kupferoxyd verbunden. Er wird mit Aether abgewaschen, sodann in Aether gelöst und die Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die ätherische Lösung des Bitterstoffs wird im Kohlensäurestrom abgedunstet, aus dem syrupartigen Rückstande krystallisirt der Bitterstoff. Um die Krystalle von der Mutterlauge zu befreien werden sie mit Nitrobenzol gewaschen, welches die Mutterlauge löst und die Krystalle weiss zurücklässt. Man befreit sie auf Gypsplatten von der anhängenden Flüssigkeit. Die Krystalle erhalten sich nicht lange unverändert, in 12 Stunden vergilben sie und nehmen eine weiche Consistenz an. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man grosse glänzende spröde rhombische Prismen, in Wasser unlöslich geschmacklos. Der [illegible] Geschmack zeigt sich aber wenn man sie in Alkohol [illegible] die Lösung mit Wasser verdünnt. In Alkohol, A[illegible] schwefelkohlenstoff, Benzin, Terpentinöl ist der Bitt[illegible]ich. Die ätherische Lösung reagirt sauer,

daher der Verf. den Namen *Hopfenbittersäure* dafür vorschlägt.

Der Verf. giebt dem Körper zufolge der Analyse des Kupfersalzes die Formel $C_{32}H_{25}O_7$ welche 7,99 Wasserstoff verlangt, während er 7,10—7,48 fand. Der Verf. sucht den Grund der Differenz in der durch den heissen Sauerstoffstrom aus dem 15 Centimeter langen Calciumrohr bewirkten „geringen Entführung von Wasserdunst", „ein Umstand, welchem in der Deduction derartiger Bestimmungen nicht immer gehörig Rechnung getragen wird."

---

2) Bereitung von Anilin.

Nach Dr. A. Kremer (Polyt. Journ. B. 169, p. 377) wird Nitrobenzol durch Erwärmen mit Wasser und Zinkstaub *ohne Gegenwart einer Säure oder eines Alkalis*, in Anilin umgewandelt nach der Gleichung

$$C_{12}H_5NO_4 + 6Zn + 2.HO = 6.ZnO + C_{12}H_7N.$$

Zinkstaub ist das Product welches bei der Darstellung des Zinkes zuerst übergeht, und enthält 80—95 p.C. feinzertheiltes Zink und ausserdem Zinkoxyd. Als Apparat dient eine Retorte, die mit einem aufwärts und einem abwärts gerichteten Kühler verbunden ist. An dem Rohr, welches die Retorte mit dem aufwärts gerichteten Kühler verbindet befindet sich ein kleines abwärts gerichtetes mit einem Hahn verschliessbares Probirrohr, um die zurückfliessenden Producte von Zeit zu Zeit untersuchen zu können. In die Retorte bringt man 2—2½ Theile Zinkstaub, 5 Theile Wasser, und zuletzt 1 Theil Nitrobenzol und erwärmt gelinde. Es beginnt eine lebhafte Einwirkung, die alsbald nachlässt. Später verstärkt man das Feuer, so oft die Masse stark siedet. Wenn das erhaltene Product sich in verdünnter Salzsäure vollständig löst, ist die Umwandlung beendigt. Die Destillationsproducte werden dann in den abwärts gerichteten Kühler geleitet. Von 100 Th. englischem Nitrobenzol wurden 63—65 Th. Anilin erhalten, reiner als es bis jetzt im Handel vorkam. Durch Wasserstoff reducirtes Eisen reducirt das Nitrobenzol langsamer als Zinkstaub.

---

3) Eisenbeize.

Stolba (Polyt. Journ. B. 169, p. 144) hat eine unter dem Namen „salpetersaures Eisenoxyd" im Handel in grosser Menge vorkommende Eisenbeize analysirt, welche sich durch Güte und Billigkeit (1 Ctr. kostet 2 Thaler) auszeichnet. Sie soll in einer schlesischen Fabrik dargestellt sein. Die Eisenbeize ist eine dicke dunkelbraunrothe Flüssigkeit von 1,557 spec. Gew.; sie erstarrt bei Frostkälte zu einer gelben Salzmasse, welche aber in der Wärme wieder zerfliesst. Der Verf. fand darin

Eisenoxyd	20,64
Schwefelsäure	22,13
Salpetersäure	1,30
Chlor	5,24

Die Beize scheint demnach zu enthalten

neutrales schwefelsaures Eisenoxyd ($Fe_2O_3,3.SO_3$)	36,88
Eisenchlorid	7,98
basisch salpetersaures Eisenoxyd ($Fe_2O_3.NO_5$)	3,22
Wasser	51,92
	100,00

Um die Beize darzustellen, wendete der Verf. folgendes Verfahren an:

3 krystallisirter Eisenvitriol wurden mit 1 wässriger Salzsäure von 1,11 spec. Gew. übergossen, die Masse erwärmt und so lange Salpetersäure von 1,38 der siedenden Flüssigkeit zugesetzt, bis die Entwicklung von Stickoxyd aufhörte, worauf die Flüssigkeit zur erforderlichen Dichte eingedampft und filtrirt wurde.

---

4) Bereitung von Stickgas.

Nach de Luna erhitzt man zur Bereitung von reinem Stickgas in einer Retorte gleiche Gewichtsmengen doppelt chromsaures Kali und Salmiak. Das Gas wird durch Eisenvitriollösung gewaschen. Im Rückstande bleibt Chlorkalium und C[illegible]yd. (Ann. de Chim. 68, 183.)

XLIV.
Ueber die sogenannte Passivität der Metalle.

Von
W. Heldt.

Es ist der Zweck dieser Abhandlung, zu zeigen, dass in den Fällen, in welchen man einigen Metallen sogenannte active oder passive Zustände beilegte, nicht nur eine falsche Interpretation der Beobachtungen, sondern häufig auch eine incorrecte Beobachtung zu dem überflüssigen und Nichts erklärenden Nothbehelf der Aufstellung activer und passiver Zustände Veranlassung gegeben und dass man jedesmal, wenn diese Ausdrücke angewendet wurden, sicher sein kann, dass eine Erscheinung missverstanden worden ist oder dass man eine Erklärung derselben schuldig bleiben will.

Zunächst ist diese Bezeichnung ganz inconsequent angewendet worden. Man findet es in der Ordnung, das z. B. Zink, mit sehr concentrirter Schwefelsäure übergossen, wenig oder gar kein Wasserstoffgas entwickelt, dass dagegen die verdünnte Säure das Gas reichlich von sich giebt, weil man eben die Erscheinung selbst richtig erkannte und sagte: die concentrirte Säure hält das letzte Atom Wasser so fest gebunden, dass die Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff dadurch überboten wird, und andernseits ist das resultirende Product, der Zinkvitriol, in conc. Schwefelsäure schwerlöslich.

Uebergiesst man kohlensauren Baryt mit concentrirter Salpetersäure, so erfolgt keine Entwicklung von Kohlensäure, bei Verdünnung mit Wasser entweicht das Gas, weil jetzt der salpetersaure Baryt sich lösen kann.

Nach dem Sprachgebrauch, den man für andere Erscheinungen beliebt, konnte man auch hier sagen: das Wasser macht im ersten Fall das Zink oder die Schwefelsäure activ, im letzteren Fall die Salpetersäure u. s. w.

Ich werde weiter unten zeigen, dass nun bei Berührung von Eisen mit Salpetersäure dieselben Erscheinungen sich

zeigen, wie hier beim Zink und kohlensauren Baryt. Das salpetersaure Eisenoxyd ist nämlich in concentrirter Salpetersäure unlöslich. Diese einfache Ursache hat man nicht erkannt und dafür eine Nichts erklärende Passivität des Eisens aufgestellt. — Wenn man will, kann man bei jeder Verwandtschaftsäusserung gewissermassen active und passive Zustände beobachten, indem man nur die sich berührenden Körper in Zustände zu versetzen braucht, in welchen die Bedingungen zur Affinitätsäusserung fehlen. Erfüllt man aber die Bedingungen, so gehen die Verwandtschaftsprocesse sofort vor sich. Wenn der salpetersaure Baryt (s. oben) sich nicht lösen kann, so fehlt eben die Bedingung, unter welcher die Salpetersäure den kohlensauren Baryt zerlegen kann, da die Cohäsion des kohlensauren Baryts grösser ist wie die des salpetersauren Salzes.

Wird ein Stück Schwefel mit Kupfer zusammengebracht, so erfolgt keine Einwirkung. Man könnte also beide Körper passiv nennen. Erhitzt man den Schwefel, so erfolgt die Verbindung d. h. der Schwefel wird activ u. s. w. — Bei jeder Verbindung würden also ähnliche Bezeichnungen sich anführen lassen, aber es würde doch mit Einführung dieser Worte nichts geholfen sein. Mit der Ermittelung und richtigen Erkenntniss der Bedingungen, unter welchen sich zwei Körper chemisch verbinden, fällt die allgemeine Bezeichnung einer Activität oder Passivität sofort als ganz überflüssig fort, weil letztere eben schon in den festgestellten Ursachen und näheren Bedingungen der Verwandtschaftsäusserungen mit inbegriffen erscheinen.

In dem Folgenden sind die einzelnen Metalle behandelt, die angeblich in passive Zustände versetzt werden sollen und es sind darin die Erscheinungen auf ihre wahren Ursachen zurückgeführt.

1) Zinn.

Wird ein Stanniolblättchen in Salpetersäure von 1,54 spec. Gew. getaucht, so wird dasselbe nicht oxydirt, während bei Zusatz von Wasser sogleich eine heftige Einwirkung stattfindet.

Die concentrirte Säure hält nämlich das Wasser so fest

gebunden, dass dasselbe nur durch starke Verwandtschaften abgeschieden werden kann. (Selbst Salpetersäure von 1,42 erhitzt sich noch mit mehr Wasser). — Die Affinität der Salpetersäure zum Wasser übertrifft die prädisponirende Verwandtschaft des Zinns zum Sauerstoff, daher vermag letzteres die concentrirte Säure nicht zu zersetzen. Erst dadurch, dass man die *chemische Masse* des Zinns *vergrössert*, kann die Verwandtschaft der Salpetersäure zum Wasser überwunden werden.

Befeuchtet man nämlich *fein zertheiltes Zinn* mit Salpetersäure von 1,54, so erfolgt sogleich eine heftige Einwirkung. Wird ferner ein Stanniolblättchen in Säure von 1,54 getaucht und gleich herausgezogen, so fängt in einigen Secunden die Oxydation von einem Punkt an und verbreitet sich von dort auf die mit einer dünnen Schicht benetzten Theile. In diesem Fall ist nämlich die Masse des Zinns, d. h. die Oberfläche, gross im Verhältniss zu der geringen Menge Säure, welche an der Oberfläche haftet, während im obigen Versuch, wo das Stanniolblättchen unter der Säure lag, die Masse des Zinns im Verhältniss zu der darüber stehenden Säure nur gering war, und deshalb die Säure nicht zu zersetzen vermochte. (Es ist nicht etwa die Feuchtigkeit der Luft, welche hierbei mitwirkt, da die Erscheinung unter einer Glocke, deren Luft mit Chlorcalcium getrocknet ist, ebenfalls stattfindet).

Gmelin sagt: „aber zusammengekrumpeltes Stanniol, mit sehr wenig Salpetersäure benetzt, wird nicht angegriffen.“ Hier ist nämlich die angreifende Oberfläche des Zinns wiederum sehr klein. Rollt man die Masse auseinander und glättet sie ein wenig, so geht die Oxydation wieder vor sich, wenn die Masse mit der Salpetersäure von 1,54 benetzt wird.

In diesem Falle überwindet also die *chemische Masse* des Zinns den Widerstand, welcher die Elemente der starken Salpetersäure der Affinität des Metalls zum Sauerstoff der Säure entgegensetzen.

Die Affinität des Zinns zum Sauerstoff der Salpetersäure ist grösser als die des Eisens, denn *gepulvertes Eisen* (*f. pulveratum*) vermag die Salpetersäure von 1,54 nicht

mehr zu zersetzen, wohl aber noch Säure von 1,40, wori ein *Eisenstab* nicht mehr angegriffen wird.

Zinn und Platin.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Zinns sowohl, als der später zu besprechenden Metalle zum Platin, welche alle in dieser Beziehung die gleichen Erscheinungen zeigen.

Während die starke Salpetersäure in Gefässen von Platin sofort jede Wirkung auf die Metalle einbüsst, hindert die Berührung mit Platin in der verdünnten Säure die Einwirkung nicht.

Wird gewöhnliche Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. in ein Platingefäss gegossen und das Zinnstäbchen von aussen so eingeführt, dass dasselbe vor dem Eintauchen mit dem Platin in Berührung stand, so wird die Oxydation nicht im Mindesten gestört, weil das entwickelte Gas das Zinnoxyd von der Oberfläche des Metalls *fern hält* und ablöst, so dass die Berührung zwischen Metall und Säure nie gehemmt ist.

Salpetersäure von 1,47 mit Platin und blankem Zinn zusammengebracht, ist dagegen sofort wirkungslos. Zieht man das blanke Stäbchen heraus, so bemerkt man mit blossem Auge schon, dass der eingetaucht gewesene Theil mit einem weissen dicht anliegenden Ueberzug bekleidet ist, der unter der Lupe noch deutlicher als Zinnoxyd erkannt wird, und einen dichten Ueberzug über den eingetauchten Theil bildet. Wasser und verdünnte Säure lösen den Ueberzug nicht auf und muss derselbe durch Abschaben entfernt werden. Das so gereinigte Zinn unterscheidet sich in seinen Eigenschaften in Nichts von dem gewöhnlichen Metall. Hierbei wird keine Spur von Gas entwickelt.

Bei einem Versuche gelang es, den Ueberzug schon durch Wasser zu entfernen. Ich vermuthe, dass sich hier salpetersaures Zinnoxyd gebildet hatte, welches bekanntlich in concentrirter Säure unlöslich, in Wasser dagegen löslich ist.

Diese Erscheinungen werden beim Kupfer und Eisen noch näher besprochen werden.

2) Blei.

Es wird angegeben, dass Blei in concentrirter Salpetersäure passiv gemacht wird. — Es tritt nun hier derselbe Fall ein, wie wenn kohlensaurer Baryt mit concentrirter Salpetersäure behandelt wird. Das salpetersaure Bleioxyd ist in concentrirter Säure unlöslich, weshalb eine Auflösung desselben durch concentrirte Salpetersäure gefällt wird. Wird das Metall von der anhängenden Säure durch Waschen mit Wasser befreit, so hat dasselbe keine einzige seiner früheren Eigenschaften eingebüsst.

Aus demselben Grunde wird Silber von concentrirter Säure nicht angegriffen, weil salpetersaures Silber in derselben unlöslich ist. Das abgewaschene Metall verhält sich wie gewöhnliches Silber.

Durch Zusatz von Alkohol kann man selbst die Auflösung des Zinks, dessen salpetersaures Salz leichter löslich ist, in der Säure sehr verlangsamen.

3) Wismuth.

Auch das Wismuth soll nach Andrews in Salpetersäure von 1,54 passiv werden.

Hier müssen zuvor einige Bemerkungen vorausgeschickt werden:

Zunächst ist zu berücksichtigen, dass die sehr concentrirte Säure — (welche frei von salpetriger Säure ist, die bekanntlich sehr leicht Sauerstoff abgiebt) — mit grosser Energie das zu ihrer Existenz erforderliche Wasser, dessen Quantität man auf keine Weise mehr verkleinern kann, festhält, dass es also für jedes Metall, welches nicht eine eminente Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, stets, auch wenn das resultirende Product löslich sein sollte, seine Schwierigkeiten hat, die Säure ohne Mithülfe von Wärme zu zersetzen. Die Zersetzung der Säure kann indessen erleichtert werden, wenn die chemische Masse des Metalls vergrössert wird, wenn also, wie beim Zinn angeführt, fein zertheiltes Metallpulver angewendet wird, oder wenn man Zinnblech mit einer sehr dünnen Schicht Säure bestreicht.

Dasselbe ist nun auch beim Wismuth der Fall. Dieses

Metall bewirkt in der concentrirten Säure von 1,54 kein Aufbrausen, wenn es als compactes Metallstück in Säure von 1,54 gebracht wird. Vergrössert man die *Masse* des Metalls, indem man fein gepulvertes Wismuth mit der stärksten Säure befeuchtet, so erfolgt eine so heftige Oxydation, dass das Metall zum Glühen gebracht wird. Die Lösung des Metalles in Stangenform erfolgt in Säure von 1,54 langsamer, weil ferner das salpetersaure Wismuthoxyd in concentrirter Salpetersäure *schwerlöslich* ist, wie aus folgenden Versuchen zu entnehmen ist. Wird basisch salpetersaures Wismuthoxyd in verdünnter Salpetersäure bis zur nahen Sättigung gelöst und die Lösung in überschüssige Salpetersäure von 1,54 getropft, so scheidet sich in sehr kurzer Zeit die grösste Menge des gelösten Salzes in unlöslichen Krystallen aus, während nur eine sehr geringe Menge Wismuth in der Lösung nachweisbar ist. — Uebergiesst man basisch salpetersaures Wismuthoxyd mit Salpetersäure von 1,54 und lässt ruhig stehen, so löst die Säure zuerst von der Oberfläche des Bodensatzes eine kleine Menge auf, scheidet das gelöste salpetersaure Salz aber sogleich in durchsichtigen Krystallen wieder aus, welche das übrige basisch salpetersaure Wismuth mit einer harten undurchdringlichen Kruste bedecken und dasselbe vor jeder weiteren Einwirkung der Säure selbst nach Monaten schützen. Durchbricht man die Kruste öfter, so löst sich dann wieder Salz auf, um wieder als schwerlöslich abgeschieden zu werden, und kann durch öftere Wiederholung der Entfernung der Decke die ganze Quantität des basischen Salzes gelöst und in Krystallen abgeschieden werden.

Dass also ein Stück Wismuth in der stärksten Säure sich weniger rasch löst, als in verdünnter, hat demnach zum grossen Theil seine Ursache an der Schwerlöslichkeit des salpetersauren Wismuthoxyds. Entfernt man die sich bildende Kruste, oder fällt Salz in kleinen Krystallen von selbst zu Boden, so geht die Auflösung viel schneller vor sich und das herausgenommene Metall braust in verdünnter Säure auf und zeigt alle Eigenschaften des ursprünglichen Metalls.

Das Aufbrausen in der verdünnten Säure erfolgt, weil

das Metall dieselbe leichter zersetzt, indem die Masse des Metalls im Verhältniss zu der an der Oberfläche damit in Berührung kommenden Säure grösser ist und weil das Product, das salpetersaure Oxyd, in der verdünnten Säure leicht löslich ist. — Säure von 1,40 spec. Gew. löst schon so schnell das Metall wie die gewöhnliche Salpetersäure. Die Säure von dieser Stärke kann aber auch noch zuweilen z. B. beim Schütteln des Metalls etwas salpetersaures Salz an der Oberfläche absetzen und zeitweise die Auflösung hemmen. In diesem Fall braucht man die Oberfläche nur mit etwas angesäuertem Wasser abzuspülen.

Der schwarze Ueberzug, den das Wismuth öfter in Säure von 1,40 beim Schütteln des Metalls oder bei Berührung mit einem Glasstab, abscheidet, ist weiter nichts als abgeschiedene, nicht oxydirte *Kohle*, die auch bei Berührung mit Platin zuweilen sich zeigt.

Nach Noad soll Berührung des Wimuths mit Platin die rasche Auflösung des Wismuths hemmen und das Metall sich auch nach der Trennung vom Platin nur langsam lösen. — Diese Angaben sind unrichtig.

Ich erhielt in Säure von 1,25 bis 1,39 stets starke Gasentwicklung bei Berührung mit Platin, gerade so wie wenn das Platin nicht zugegen gewesen wäre. — Bei grösserer Concentration von 1,45—1,54 dagegen hemmt die Berührung mit Platin die weitere Lösung fast augenblicklich, indem durch galvanische Einwirkung eine Haut von salpetersaurem Wismuthoxyd über den ganzen eingetauchten Theil sich ausbreitet und denselben vor jedem weiteren Angriff der concentrirten Säure schützt. Wird das Metall hierbei nicht durch Abscheidung von Kohle, wie es öfters geschieht, geschwärzt, so kann man diese Haut durch die Lupe sehr genau erkennen. Legt man das Metall in verdünnte Salpetersäure, und spült mit Wasser ab, so ist die Haut verschwunden und das Metall löst sich nun wieder auch in der stärksten Säure, wiewohl hier langsam. Berührung mit Platin erzeugt wieder die in der concentrirten Säure unlösliche Haut von salpetersaurem Oxyd, welches abgewaschen werden kann, und dann erhält man wieder das ursprüngliche Metall, mit welchem alle diese Versuche beliebig oft

wiederholt werden können. Die dünne Haut, welche durch eine eigenthümliche Anziehungskraft augenblicklich durch die Berührung mit Platin über die eingetauchte Oberfläche des Metalls ausgebreitet wird, ist wie die Krystalle des salpetersauren Wismuths durchsichtig, weiss und glänzend, und erhöht den Glanz des unter ihr durchschimmernden blanken Metalls, wenn nicht die Abscheidung von schwarzer Kohle gleichzeitig eintritt.

In der verdünnteren Säure kann Platin durch seine Berührung keine Wirkung äussern, weil die Säure die Haut im Moment ihrer Bildung auflöst und ferner, weil die Gasentwicklung an der Oberfläche des Metalls der Bildung derselben entgegenwirkt. Kupfer und Eisen, mit Platin in Berührung verhalten sich genau ebenso gegen verdünnte und concentrirte Salpetersäure. (S. w. unten.)

4) Kupfer.

Andrews giebt an, dass Kupfer in Salpetersäure von 1,54 sogleich passiv wird, während das Metall in Säure von 1,47 zuerst heftig angegriffen und dann passiv wird.

Salpetersaures Kupferoxyd ist in Wasser und verdünnter Salpetersäure leicht löslich, in concentrirter Salpetersäure dagegen unlöslich, weshalb eine Lösung desselben in stark concentrirte Säure getropft, augenblicklich einen grünen Absatz ausscheidet.

Wird nun Säure von 1,47 auf das Kupfer gebracht, so wird zuerst das Kupfer stark angegriffen, in dem Maasse aber, als sich mehr salpetersaures Kupfer bildet, wird dasselbe als grünes Krystallpulver auf der Oberfläche niedergeschlagen, und bildet einen so dicken Ueberzug, dass das Kupfer mit der Säure gar nicht mehr in Berührung steht. — Werden die Krystalle mit einem Glasstab unter der Säure entfernt, so bildet sich wieder neues salpetersaures Kupfer, welches sich wieder unlöslich auf dem Metall abscheidet. In Säure von 1,54 spec. Gew. ist aber das salpetersaure Kupfer ganz unlöslich, weshalb ein Kupferdraht darin nicht angegriffen wird. Vergrössert man die Masse des Kupfers, d. h. wendet man galvanisch niedergeschlagenes Kupfer an, so wirkt die Säure von 1,54 bald heftig ein.

Das gebildete salpetersaure Kupfer bedeckt aber das Pulver sogleich, und hemmt die fernere Wirkung. Auch auf Kupferdrehspähne fand nach einer Minute heftige Einwirkung statt, die aber bald aufhörte.

Diese Erscheinung ist der beim Zinn angeführten ganz analog.

Rauchende Salpetersäure wirkt wegen ihres Gehaltes an salpetriger Säure augenblicklich auf Kupferdrehspähne, aber die Einwirkung wird auch hier durch das sich abscheidende salpetersaure Kupferoxyd bald gehemmt.

Platin, in Berührung mit Kupfer, brachte in Säure von 1,25 – 1,30 keine irgend bemerkbar hemmende Wirkung hervor.

Wird aber der Kupferdrath mit Platin verbunden in Säure von 1,45 bis 1,50 getaucht, so bildet sich augenblicklich eine *zarte grüne, schön metallisch glänzende Haut*, welche ihren Glanz *dadurch erhält, dass der blanke Kupferdrath mit seinem Glanze durchschimmert.* Diese grüne Haut ist nun wieder das salpetersaure Kupferoxyd, das sofort durch Wasser abgespült werden kann. Nach dem Abspülen kann man denselben Versuch beliebig oft wiederholen, denn das Kupfer verhält sich nun ganz wie das ursprünglich angewendete.

Dieser Versuch ist so in die Augen fallend und beweisend, dass eine Wiederholung desselben für Jeden, der einen schlagenden Beweis ad oculos von den hier beschriebenen Erscheinungen sehen will, empfehlenswerth erscheint.

So lange die glänzende grüne Haut von salpetersaurem Kupfer auf der Oberfläche haftet, so lange kann sich keine Spur Kupfer auflösen. In der concentrirten Säure kann das so überzogene Kupfer Monate lang stehen. In der verdünnten Säure löst sie sich sogleich auf, und das Metall wird heftig weiter oxydirt. Deshalb ist also die Berührung mit Platin in der verdünnten Säure wirkungslos, wie beim Wismuth und Eisen. (S. unten.)

5) Eisen.

1.

Wenn blankes Eisen in Salpetersäure von 1,54 spec. Gew. getaucht wird, so erfolgt keine Einwirkung, ähnlich wie beim Zinn. Verdünnt man die Säure nun gehörig mit Wasser, so wird das Eisen heftig angegriffen.

Beim Zinn konnte man in der stärksten Säure durch Vergrösserung der Masse des Metalls eine heftige Oxydation hervorrufen. Diess ist beim Eisen nicht der Fall, denn gepulvertes Eisen (*f. pulveratum*) erhält sich ganz unverändert, wenn es mit Salpetersäure von 1,54 befeuchtet wird. Ist die Säure etwas verdünnter, und enthält dieselbe salpetrige Säure, so erfolgt sofort auf das feinzertheilte Eisen eine heftige Einwirkung, während das blanke Eisenstück darin nicht verändert wird.

Man ersieht hieraus, dass bei geringerer Concentration die Vergrösserung der Masse des Eisens ebenfalls eine Wirkung äussert. Die Oxydation ist aber nur eine sehr begrenzte, und hört bald auf, indem sich eine braune Kruste bildet, welche in Salpetersäure nicht löslich ist, und eine weitere Einwirkung hemmt.

Die Ursache der Erscheinungen beim Eisen, welche man wieder passive genannt hat, beruhen wie beim Kupfer und Wismuth darauf, dass sich salpetersaures Eisenoxyd in concentrirter Salpetersäure nicht auflöst.

Uebergiesst man die weissen glänzenden Krystalle des salpetersauren Eisenoxyds mit Salpetersäure von 1,54 und lässt dieselben 8 Tage lang darüber stehen, so bleiben dieselben unverändert unter der Säure liegen, und trotzdem, dass dieselben Krystallwasser enthalten, welches von der starken Säure bekanntlich so begierig angezogen wird, ist in Zeit von 8 Tagen nur eine Spur von Eisen an der Oberfläche gelöst. Dieses farblose glänzende Salz, mit Wasser übergossen, ist in einigen Minuten vom Wasser aufgelöst, eben so ist es in sehr verdünnter Salpetersäure leicht löslich, wird aber immer schwerer löslich, je concentrirte[illegible] Säure erscheint.

Salz bildet sich nun in allen den Fällen, wo

Säure von grösserer Concentration angewendet wird, und zwar im *wasserfreien* Zustande, da die sehr concentrirte Salpetersäure grössere Verwandtschaft zum Wasser besitzt, und ihr Wasser nicht abgiebt. Wie das salpetersaure Kupfer als zarte grüne Haut, durch welche das Metall mit seinem Glanze hindurchschimmert, sich in concentrirterer Säure mit oder ohne Platin absetzt, so bildet sich hier eine zarte weisse, glänzende Haut von unlöslichem wasserfreien salpetersauren Eisenoxyd, das in Salpetersäure von 1,45 bis 1,54 nicht löslich ist, und Monate lang unter der Säure nicht aufgelöst wird.

Es fehlt also auch hier einfach das Wasser als Bedingung zur Lösung des salpetersauren Salzes und in Folge dessen als Einleitung der Auflösung und Oxydation. Wird diese Bedingung erfüllt, so geht die Oxydation heftig vor sich.

Jedes Eisen, welches in der starken Säure sich nicht löst und blank bleibt, wird sofort angegriffen, nachdem man die Säure mit Wasser abgewaschen oder das Metall in sehr verdünnte Salpetersäure nur kurze Zeit gelegt hat. Buff sagt ganz richtig: „wäscht man die Salpetersäure ab, so wird das Eisen activ."

Wird der Ueberzug durch Abwaschen nicht entfernt, so kann das damit bedeckte Metall Tage lang an der Luft liegen, ohne dass es oxydirbar wird.

Die Haut, von glänzendem salpetersauren Eisenoxyd, durch welche das blanke Metall mit seinem Glanz hindurch schimmert, ist unter einer guten Lupe deutlich zu erkennen, nachdem man die Säure hat abtropfen lassen.

Das Metall nun, welches nach dem Abwaschen des salpetersauren Eisenoxyds von der Oberfläche erhalten wird, unterscheidet sich in Nichts von dem ursprünglichen Metall.

Nun giebt es noch eine *zweite Ursache*, durch welche das Eisen scheinbar nicht oxydirt wird. Diese zweite Form findet sehr häufig in verdünnterer Säure statt. Es entwickelt sich dann wenig oder gar kein Gas, aber das Eisen löst sich fast eben so schnell auf, als bei der Gasentwickelung. Dabei bilden sich dunkle schwarze Wolken in der

Flüssigkeit: eine Auflösung von Stickoxyd in salpetersaurem *Eisenoxydul*. *Den Stickstoff der zersetzten Säure* findet man nachher als *Ammoniak* in der Flüssigkeit.

Häufig gehen beide Prozesse, der mit Gasentwicklung und der zweite mit Bildung von Ammoniak, neben einander vor sich. Bei Gasentwicklung erzeugt sich *Oxydsalz*, bei der Ammoniakbildung: *Eisenoxydulsalz*.

Die Zusammensetzung des angewendeten Eisens und die Concentration der Säure bringen diese verschiedenen Auflösungsformen zu Wege.

Manchmal wird auch in der verdünnten Säure die Oxydation plötzlich ganz gehemmt. Als eine Stricknadel in Säure von 1,25 gebracht wurde, erfolgte zuerst Gasentwicklung, die aber plötzlich aufhörte, als sich die Stricknadel mit einer schwarzen Schicht bedeckte. Nach dem Abspülen strich ich diese Schicht auf weisses Löschpapier ab, und nun löste sich die Nadel wieder mit starker Gasentwicklung, die wiederum schnell aufhörte, als der schwarze Ueberzug erschien, nachdem derselbe wieder abgewischt worden, ging die Oxydation wieder vor sich, hörte schnell mit dem Wiedererscheinen des schwarzen Ueberzuges auf, u. s. w. Diese Umwandlungen lassen sich beliebig oft wiederholen.

Der auf Fliesspapier abgestrichene schwarze Ueberzug war abgeschiedene *Kohle*, die von keinem Lösungsmittel angegriffen wurde. Bei stärkerer Säure wird die Kohle des Eisens gewöhnlich mit oxydirt.

Uebrigens hat Faraday schon angegeben, dass eine Stahlnadel durch den ausgeschiedenen Graphit, sich plötzlich nicht weiter löst.

Bei der Behandlung des weichen Eisens u. s. w. mit Säure von 1,54 wird in der Säure selbst keine Spur von Eisen gelöst. Auch Schwefelcyankalium lässt kein Eisen entdecken.

Ein Streifen blank gefeiltes Blech, von 1" Höhe und 1½' Länge wurde wie eine Spiralfeder zusammengewunden und in rauchende Salpetersäure gelegt. Nach einer Stunde als keine Einwirkung bemerkbar war, wurde die Säure gut

abgespült und die Spirale in gewöhnliche Salpetersäure gelegt, in welcher heftige Oxydation erfolgte.

Der Versuch wurde nun so abgeändert, dass die Säure nicht abgewaschen wurde, nachdem die Spirale 12 Stunden in der rauchenden Säure gelegen hatte, sondern es wurde nur die Spirale herausgenommen und in gewöhnliche Säure gelegt. Da nach 5 Minuten kein Aufbrausen bemerkbar war, so nahm ich die Spirale aus der Säure und nun floss eine schwarze Flüssigkeit aus den engen Windungen derselben: eine Auflösung von Stickoxyd in salpetersaurem Eisenoxydul, welche gehörig ausgespült wurde. Als nun die Spirale wieder in gewöhnliche Salpetersäure gelegt wurde entstand heftiges Aufbrausen.

Die an der Oberfläche noch haftende Salpetersäure von 1,54 hatte also im ersten Fall zwischen den engen Windungen der Spirale eine Verzögerung der Auflösung herbeigeführt und die zweite Form der Auflösung unter Bildung von Oxydulsalz und Ammoniak zur Folge gehabt.

Ich liess nun diese Spirale, mit gewöhnlicher Salpetersäure befeuchtet, einige Zeit an der Luft liegen, wodurch sich eine stark angerostete Oberfläche bildete. Als nun die mit Rost stark bedeckte Spirale in gewöhnliche Säure gebracht wurde, entstand keine Gasentwickelung. Allein nach längerer Zeit entwickelten sich plötzlich rothe Dämpfe, und in demselben Moment hatte das aufsteigende Gas die *braune Kruste* von der Oberfläche abgedrängt, und die braune Masse schwamm in der Säure herum.

Dieser Versuch erklärt, warum leichter oxydirbare Metalle, z. B. Kupfer, welches noch in Säure von solcher Concentration, dass Eisen nicht angegriffen wird, aufbraust, durch ihre Berührung das Eisen unter der stärkeren Säure wieder oxydirbar machen können. Das Kupfer löst nämlich bei der Berührung etwas von dem Ueberzuge los, und das an der Berührungsstelle sich entwickelnde Gas drängt sich zwischen Ueberzug und Metall durch und löst den Ueberzug ab. So löst sich auch ein mit Hammerschlag dicht bedeckter Draht erst nach Abschülfern des Hammerschlags, was durch das sich entwickelnde Stickoxydgas erfolgt, auf. Der grösste Theil des Hammerschlags wird auf

diese Weise abgestossen, und nur ein kleinerer Theil ist in der verdünnten Säure aufgelöst, da das geglühte Eisenoxyd und Eisenoxyd-Oxydul etwas schwer in kalter Salpetersäure sich auflösen.

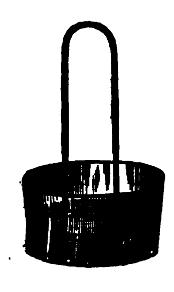
2.

Schönbein giebt an, Eisen werde passiv in einem Gemisch von Salpetersäure von 1,35 mit Schwefelsäure. — Nun hat Mitscherlich schon vor Jahren gezeigt, dass bei Zusatz von Schwefelsäure zur Salpetersäure das Eisen sich ohne Gasentwickelung auflöst und die ganze Menge der zersetzten Säure in Ammoniak verwandelt wird, das mit Schwefelsäure verbunden in der Flüssigkeit sich vorfindet.

3.

Nach Faraday zeigt sich das Ende eines Drahtes passiv, wenn dasselbe zuvor geglüht worden, d. h. mit Hammerschlag bedeckt ist. Durch Abschaben des Hammerschlags wird der Draht wieder activ.

Wie man hier überhaupt nur eine Passivität einführen kann, ist nicht einzusehen, denn wenn das Eisen mit dem in der Säure schwer löslichen Hammerschlag überzogen ist, so fehlt ja jeder Berührungspunkt des Metalls mit der Säure. Lässt man das in Kohlenfeuer geglühte Ende eine Zeit lang in der Säure stehen, so wird der Hammerschlag abgestossen (nur zum kleinen Theil gelöst), und nach dem Abschülfern erfolgt die Oxydation des Eisens, welches ja nun erst mit der Säure in Berührung gekommen ist. Das Abschaben des Ueberzugs mit einem Messer und dergl. thut natürlich dieselben Dienste.



Wird das eine Ende eines Drahtes geglüht, der Draht hufeisenförmig in der Mitte zusammengebogen, und nun das geglühte Ende *a* zuerst in gewöhnliche Salpetersäure eingeführt und dann das nicht geglühte Ende *b* eingetaucht, so ist die Gasentwickelung bei *b* nur schwach, dagegen wird das Metall fast eben so schnell unter Bildung von schwarzen Wolken, d. h. von einer

Lösung von *Stickoxyd* in *salpetersaurem Eisenoxydul* aufgelöst und die Flüssigkeit enthält das gelöste Stickoxyd nachher als *Ammoniak*.

Es ist also hier ein Einfluss bemerkbar, insofern die Verbindung des Eisens *b* mit dem Eisenoxydoxydul bei *a* in der Säure die zweite Form der Auflösung des Eisens überwiegend zu Wege bringt, während die Gasentwickelung welche übrigens bis zur Auflösung von *b* stattfindet, nur gering ist. — So wie nun aber bei *a* der Hammerschlag abgelöst ist, fangen beide Enden an, heftig Gas zu entwickeln. So verhielten sich: weiche Eisenstäbe, starker Draht, Stricknadeln und Claviersaiten ganz auf diese Weise.

Dasselbe findet statt, wenn man 2 Drähte, von welchen einer geglüht worden, ausserhalb der Säure verbindet und dann den geglühten zuerst eintaucht.

Nimmt man concentrirtere Säure, so wird auch die zweite Form der Auflösung unter *Ammoniak-* und *Oxydulbildung* aufgehoben, und es löst sich das Ende *b* nicht auf. Die Berührung des Eisens mit dem Eisenoxyd wirkt hier nun wie die Berührung mit Platin, d. h. es erzeugt sich auf dem ungeglühten Draht ein Ueberzug von *wasserfreiem salpetersauren Eisenoxyd*. Wird dieser Ueberzug abgewaschen, so verhält sich das Ende *b* ganz wie unverändertes Eisen.

Dass Eisen mit Eisenoxyd eine Kette giebt, ist übrigens eine längst gekannte Thatsache, und giebt schon Becquerel folgendes Schema, in welchem jedes Metall zu dem vorangehenden *positiv* ist:

In concentrirter Salpetersäure.	*In verdünnter Salpetersäure.*
Oxydirtes Eisen.	Silber.
Silber.	Kupfer.
Quecksilber.	*Oxydirtes Eisen.*
Blei.	*Eisen.*
Kupfer.	Blei.
Eisen.	Quecksilber.
Zink.	Zinn.
Zinn.	Zink.

Wenn nun *Eisen* mit *Platin* in Berührung gebracht wird, so wird die Lösung des Eisens in der *concentrirteren* Säure sofort *aufgehoben*, während in der *verdünnten* keine Wirkung des Platins bemerkbar ist, und das Eisen sich mit Gasentwickelung so auflöst, als wenn kein Platin damit in Berührung stände.

Wird nun das in concentrirterer Säure mit Platin blank bleibende Metall mit verdünnter Salpetersäure oder mit angesäuertem Wasser abgewaschen, so löst es sich wie unverändertes Eisen mit Gasentwickelung, fällt *Kupfer* aus *Kupfervitriol* u. s. w.

Der Fall ist hier wieder ganz derselbe, wie beim Wismuth und Kupfer angeführt worden. Wie beim Kupfer durch Berührung mit Platin sich augenblicklich ein grüner Ueberzug von salpetersaurem Kupferoxyd bildete, welcher das Kupfer mit seinem Glanz durchschimmern liess, so erzeugt sich beim Eisen durch Berührung mit Platin in der concentrirten Säure das farblose, durchsichtige Häutchen von salpetersaurem Eisenoxyd (dessen Krystalle selbst glänzend und durchsichtig weiss sind), und lässt das Metall mit seinem Glanze durchschimmern, oder erhöht sogar den Glanz des Metalls durch seinen eigenen Glanz.

In verdünnter Säure hilft die Berührung mit Platin Nichts, weil das salpetersaure Oxydsalz — (selbst wenn Sauerstoff von der verdünnten Säure in genügender Menge zur Bildung von Oxydsalz abgegeben werden könnte) — sofort immer aufgelöst werden würde.

Das Platin also, durch galvanische Wirkung, zieht das Salz, welches sich augenblicklich beim Eintauchen ohne Gasentwickelung bildet, an seine Oberfläche dicht an, während ohne Platin in Säure von derselben Concentration meist Oxydulsalz neben wenig Oxydsalz gebildet wird, welche durch die Gasentwickelung sofort in die Flüssigkeit übergeführt werden.

Daher kommt es, dass Eisen für sich in Säure von 1,35 schnell gelöst wird, weil überwiegend Oxydulsalz gebildet wird, und das gebildete Oxydsalz durch die Gasentwickelung in dem Ueberschuss der Säure so vertheilt wird, dass es gelöst bleiben kann, während Platin, Kohle u. s. w. w-

fort ohne Gasentwickelung die Bildung von wasserfreiem Oxydsalz auf der Oberfläche veranlassen, welches, einmal auf dem Metall abgeschieden, von der starken Säure nicht gelöst wird, die sich dagegen wie eine Mutterlauge zu den daraus abgeschiedenen Krystallen verhält.

Das Waschwasser, d. h. sehr verdünnte Salpetersäure, welche den Ueberzug aufgelöst hat, ohne das Eisen im Mindesten anzugreifen, enthält Eisenoxyd gelöst und giebt mit Ferrocyankalium eine Bläuung.

Nach dem Abwaschen ist jedes aus angeführten Gründen nicht angreifbare Eisen sofort wieder in das Metall mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder hergestellt.

Der Fall ist hier also ähnlich, wie wenn stark mit Oxyd bedecktes Zink mit Schwefelsäure behandelt wird. Es wird sich so lange kein Wasserstoff entwickeln, bis die Schwefelsäure bei gehöriger Verdünnung die Oberfläche gereinigt hat.

Ich änderte nun noch die Versuche dahin ab, dass ich blanken Eisendraht, hufeisenförmig gebogen ($\frac{1}{6}''$ Durchm.) mit dem einen Ende in rauchende Salpetersäure zuerst eintauchte, hierauf das andere Ende in ein anderes Gefäss mit verdünnter Salpetersäure brachte. Die Gasentwickelung wurde ziemlich lebhaft in der verdünnten Säure, doch sehr regelmässig, so dass es nie zum Aufbrausen kam. Das Eintauchen des einen Endes in rauchende Salpetersäure hat also nur eine geringe Einwirkung.

Wird nun der Versuch aber so angestellt, dass die rauchende Säure in ein Gefäss mit Platin gebracht wird, so erfolgt in dem Gefäss mit der verdünnten Säure (1,25) äusserst wenig Gasentwickelung, doch bilden sich fortwährend schwarze Wolken (Auflösung von Stickoxyd in salpetersaurem Eisenoxydul) und der Draht wird auf diese Weise sehr schnell gelöst. Ein stärkeres Hufeisen von Stabeisen löste sich ebenfalls mit sehr wenig Gasentwickelung in der verdünnten Säure unter gleichen Umständen.

4.

Herschel *giebt an: Eisen wird passiv durch Eintauchen in Salpetersäure* von 1,399 spec. Gew., in welcher

es rothe Dämpfe entwickelt, bald aber metallglänzend wird. Zieht man es aus der Säure und lässt es mit einem Stoss hineinfallen, so wird es in einer halben Secunde passiv.

In der Säure von 1,399 kann sich nämlich, wegen der starken Concentration derselben leicht der Ueberzug von salpetersaurem Eisenoxyd bilden. Zuerst löst sich, wie die heftige Gasentwickelung zeigt, Eisenoxyd auf, die Säure kann aber davon nur eine geringe Quantität bei dieser Concentration auflösen, und die Folge davon ist, dass bald ein Zeitpunkt kommt, wo in Folge der Sättigung der Säure mit Eisenoxyd das Salz farblos auf der Oberfläche des Metalls sich absetzt und nun jede Wirkung aufhört.

Nach dem Abwaschen mit angesäuertem Wasser hat das Metall alle früheren Eigenschaften wieder angenommen.

5.

Taucht man den Draht in Salpetersäure von 1,35, welche heftig wirkt, zieht ihn nach einer Secunde heraus, taucht wieder ein, und wiederholt diess 5—6 Mal, so ist nach Schönbein der Draht passiv.

Das Herausnehmen aus der Säure begünstigt nämlich insofern das Abscheiden von dem salpetersauren Oxyd, als nur sehr wenig Säure an dem herausgenommenen Draht haften bleibt, die mithin in Folge ihrer geringen Menge nur eine äusserst kleine Quantität salpetersaures Salz in Lösung zu erhalten vermag, also dasselbe leicht auf dem Eisen abscheiden kann. Unter Umständen wird auch das Eisen nicht blank, sondern erscheint braun: in Folge der Bildung von basisch-salpetersaurem Eisenoxyd. — Tropft man eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd in concentrirte Salpetersäure, so erhält man einen ockerbraunen Niederschlag von diesem basischen Salz.

Sehr verdünnte Salpetersäure löst nun den Ueberzug wieder auf und lässt unverändertes Metall zurück.

Das stossweise Aufbrausen und die darauf folgende Unthätigkeit der Salpetersäure in Berührung mit Eisen, die bei schwächerer Concentration öfter bemerkbar sind, haben

darin ihren Grund, dass das salpetersaure Eisenoxyd stellenweise sich am Eisen absetzt, und erst durch neue Portionen Säure, die damit in Berührung kommen, gelöst wird, worauf dann wieder ein Aufbrausen stattfindet u. s. w.

Eisen und salpetersaures Quecksilber und Kupfervitriol.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul soll eingetauchtes Eisen passiv machen, wird von Keir behauptet.

Es wurden 2 glänzend reine Stricknadeln 24 Stunden in concentrirter und in verdünnter etwas angesäuerter Lösung des Quecksilberoxydulsalzes stehen gelassen, hierauf gut mit Wasser abgespült und nun in Salpetersäure von 1,25 gebracht, worin sie sich unter Gasentwickelung völlig lösten.

Dicke blanke Eisenstäbe, 24 Stunden unter der Salzlösung liegend und dann einige Minuten unter Wasser gebracht, lösten sich eben so schnell in verdünnter Salpetersäure, als wenn sie vorher nicht in der Quecksilberlösung gestanden hatten. In Kupfervitriol brachten sie auf ihrer Oberfläche einen reichlichen Niederschlag von Kupfer hervor.

Spült man das Quecksilbersalz nicht ab, so wird in Kupfervitriol die Wirkung aus sehr einfachen Gründen verlangsamt. Es setzt sich dann auf den Eisenstäben weisses schwefelsaures Quecksilber an, welches zu Boden sinkt und erst nach 10—15 Minuten setzt sich dann Kupfer ab. Auch in stärkerer Salpetersäure kann, wenn das Quecksilbersalz nicht vorher von der Oberfläche des Eisens mit Wasser abgespült worden ist, eine Verlangsamung der Wirkung der Salpetersäure eintreten, weil salpetersaures Quecksilberoxydul in concentrirter Salpetersäure etwas schwer löslich ist. — Eisendrähte, die nicht polirt waren, und von denen man das anhaftende Quecksilbersalz nicht abgespült hatte, brachten in noch viel kürzerer Zeit den Kupferniederschlag hervor, offenbar, weil die Adhäsion dieser Drähte gegen das Quecksilbersalz geringer war, als die der polirten Eisendrähte.

Als nun eine Stricknadel, die sich erst in Säure vo
1,35 unter Gasentwickelung gelöst, dann plötzlich m
schwarzer Kohle sich überzog, mit diesem Kohleüberz
in Kupferlösung gebracht wurde, erfolgte in mehreren St
den keine Abscheidung von Kupfer. Erst in 12 Stund
war der eingetauchte Theil überkupfert.

Auffallend ist die Wirkung des Eisenoxyd-Oxydul
gegen Kupfervitriol. Reiner Hammerschlag in grösser
Blättchen in Kupfervitriollösung gebracht, bringt nach
Stunden keine Veränderung hervor. Stellt man aber ei
Stricknadel in den Hammerschlag hinein, so verkupfert si
der ganze Hammerschlag und die Stricknadel in kurzer Ze
und die ganze Flüssigkeit ist entkupfert und farblos geword
und ein Theil des aufgelöstgewesenen Eisens fiel als ock
gelbes basisches Salz zu Boden. Ein Stab weichen Eise
brachte dieselbe Wirkung hervor. — Als ein geglüht
Draht mit dem oxydirten Theil in die Kupferlösung g
stellt wurde, war nach einer halben Stunde keine Wirku
zu erkennen. Aber nach 5 Stunden verkupferte sich d
Draht und zwar von *oben* nach *unten*. Da also, wo d
Hammerschlag weniger fest aufsass, begann die Absch
dung des Kupfers zuerst, und bildete sich dann auf de
festen anliegenden Theil fort.

Ein Stahldraht, der sich fast augenblicklich verkupfe
in Kupfersalzlösung, wurde nun geglüht und spiralför
zusammengewunden in Kupfervitriol gebracht. An d
Stellen, wo beim Zusammenrollen der Hammerschlag ab
blättert war, geschah die Verkupferung augenblicklich, u
erst später an den festaufsitzenden Hammerschlagpartien.

Wird ein Eisendraht nur an einem Ende durch Glühe
im Kohlenfeuer mit Hammerschlag überzogen und das u
geglühte andere Ende in Kupfervitriol oder salpetersaur
Kupfer getaucht, so bildete sich sogleich der Kupfernied-
schlag. — Auch Eisen, welches in Salpetersäure von 1,
bis 1,54 gebracht und gut abgespült worden war, schl
sogleich das Kupfer aus Kupfervitriol nieder. War (
Eisen nicht abgespült worden, so dauerte die Präci
tirung ein wenig länger, bis sich das salpetersaure Eis
oxyd gelöst hatte. Aber in einer Minute war schon

rkupferung da. — Wird *Eisen* mit *Platin* in Salpetersäure a 1,399 gebracht und dadurch dem weiteren Angriff der ure entzogen, so fällte dieses Eisen, gleichgiltig, ob es t Wasser abgewaschen worden war oder nicht, den ipfervitriol, im ersteren Fall ein klein wenig schneller als . letzten.

Eisen mit Graphit in Berührung fällt das Kupfer aus m Kupfervitriol vollständig aus. Der durch Salpetersäure f Eisen erzeugte Kohleüberzug (s. oben) sass zu dicht f, so dass die Communication der Flüssigkeit mit dem isen gehemmt war, denn der Versuch mit Graphit zeigt, ss die Berührung mit Kohle kein Hemmniss gegen die iederschlagung des Kupfers abgiebt.

Als bekannte Bedingung zur schnelleren Präcipitirung hören: Verdünnung der Salzlösung in angemessener Weise, nn dadurch wird die Masse des Metalls im Verhältniss i den damit in Berührung stehenden Salztheilchen verehrt. — Wirft man fein zertheiltes Eisen (*ferrum pulvera-m*) in Kupfervitriollösung, so ist in kurzer Zeit die ganze uantität Kupfer in Folge der Massenwirkung des Eisens edergeschlagen.

Beim Behandeln der Silbererze versagt das Eisen zu-ällen seinen Dienst und schlägt kein Kupfer mehr nieder. ines Erachtens rührt diese Störung davon her, dass sich isches Oxydsalz an der Oberfläche (durch Oxydation s gelösten Oxydulsalzes entstanden) des Eisens ansetzt. in angemessener Zusatz von Salzsäure dürfte dieser Bil-ng vorbeugen.

Eisen und salpetersaures Bleioxyd.

Wiederum soll nach Keir das Eisen in salpetersaurem eioxyd passiv werden. Auch diese Angabe ist falsch. ird das dem Eisen anhaftende Bleisalz durch Abwaschen tfernt, so schlägt es den Kupfervitriol fast augenblicklich eder. — Wird das Bleisalz nicht abgewaschen, so erfolgt r Niederschlag etwas langsamer, denn nun bildet sich st *auf der Oberfläche* des Metalls schwefelsaures Blei,

welches dasselbe als weisser Niederschlag bedeckt, aber schon nach 1—2 Minuten ist der Draht verkupfert. Auch in Salpetersäure von 1,25 wird das abgewaschene Metall sofort heftig angegriffen.

Wird das Eisen nicht vorher abgespült, und in Salpetersäure von grösserer Concentration gebracht, so kann eine Hemmung in der Wirkung zeitweise stattfinden, weil das an der Oberfläche des Eisens haften gebliebene salpetersaure Blei in concentrirter Säure sehr schwerlöslich ist, also unlöslich auf der Oberfläche abgeschieden wird.

Eisen und salpetersaures Silberoxyd.

Nach Wetzlar fällt Eisen das salpetersaure Silberoxyd *nicht*, wohl aber das schwefelsaure Silberoxyd. — Diese Angabe ist ganz unrichtig. — Taucht man in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Stricknadel ein, so schlägt dieselbe ein graues Pulver von metallischem Silber nieder. Ein blanker weicher Eisenstab verhielt sich ebenso, ferner Claviersaitendraht und gewöhnlicher Eisendraht.

Wird das Eisen in Säure von 1,45 vorher gestellt, in welcher sich der Niederschlag von salpetersaurem Eisenoxyd auf dem Metall absetzt, hierauf, ohne Abspülen in salpetersaures Silber gebracht, so erzeugt sich der Niederschlag vom metallischen Silber fast eben so schnell in Form eines schwarzen Pulvers.

Das Eisen wirkt um so langsamer auf die Silberlösung ein, je concentrirter dieselbe ist, weil hier die Masse des Eisens im Verhältniss zum berührenden Silber, im Vergleich mit der Quantität des berührenden Silbers in der verdünnten Lösung kleiner ist. Der Unterschied ist recht deutlich zu erkennen, wenn man eine ganze Reihe von concentrirteren und verdünnteren Lösungen neben einander stellt und mit Eisen behandelt. Oft dauert es in der sehr concentrirten Lösung einige Tage, ehe sich Krystalle abgesetzt haben. Vergrössert man aber bei derselben Concentration die Masse des Eisens, indem man das fein ver-

theilte Pulver (*ferrum pulveratum*) anwendet, so schlägt sich auch aus der concentrirten Lösung sehr schnell der grösste Theil des gelösten Silbers nieder. Die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff ist nur um ein Geringes grösser als die des Silbers, wie schon daraus ersichtlich, dass häufig, nachdem ein Theil Silber niedergeschlagen, sich dasselbe wieder auflöst und rothe Dämpfe sich entwickeln, während basisches Eisenoxydsalz sich abscheidet. — Diese Entwickelung von rothen Dämpfen erfolgt fast regelmässig, wenn man mit *ferrum pulveratum* operirt und ein grosser Theil des Silbers sich abgeschieden hat.

Stahl wirkt langsamer als Eisen in Silberlösung. — D'Arcet führt schon an, dass eine Stahlplatte, die in einem Schranke mehrere Jahre mit einer Lösung von salpetersaurem Silber in Berührung stand, das aus einem Risse des Aufbewahrungsgefässes heraussickerte, nach dieser Zeit zur Hälfte ganz mit Silber überzogen war und zwar von ziemlicher Härte, ohne eine Spur Eisen zu enthalten (s. Becquerel's Elektrochemie, II, p. 278).

Nach Wetzlar soll nun das Eisen in salpetersaurer Silberlösung passiv werden. — Ich stellte Stabeisen, Stricknadeln, Eisendraht, Claviersaitendraht u. a. in so concentrirte Silberlösung, dass erst in längerer Zeit eine Einwirkung durch dieselben erfolgen konnte, nahm die Eisendrähte nach einer Stunde, wo noch keine Einwirkung stattgefunden hatte, heraus, spülte die Silberlösung ab, und alle Drähte brausten mit Salpetersäure auf und fällten Kupfervitriol eben so schnell, als wenn sie nicht unter salpetersaurer Silberlösung gestanden hätten.

Hat man zur Silberlösung Ammoniak gesetzt, so wird die Wirkung etwas verzögert und man erhält erst in einigen Tagen Dendriten von Silber, dann wird die Flüssigkeit *braun*, nachher wieder farblos unter Abscheidung von braunen Flocken von basischem Eisenoxydsalz.

Nach Wetzlar soll namentlich Passivität des Eisens in saurer Silberlösung hervortreten. — Ich machte nun eine Silberlösung stark sauer und erhielt durch die Eisendrähte sofort starke Gasentwickelung, welcher bald eine Abschei-

dung von Silber folgte. So verhielt sich Stabeisen, Stricknadeln, weicher Draht u. s. w. In schwach angesäuerter Lösung erfolgte keine Gasentwickelung, und das Silber wurde schnell niedergeschlagen. — Das herausgenommene Eisen verhielt sich nach dem Abspülen wie gewöhnliches Eisen.

Wird das salpetersaure Silberoxyd, welches an der Oberfläche des Eisens haftet, nicht abgewaschen, so kann, da dasselbe in Salpetersäure von grösserer Concentration schwerlöslich ist, in stärkerer Salpetersäure sehr wohl auf der Oberfläche das Salz unlöslich abgeschieden werden, wodurch dann das Metall vor dem Angriff der Säure geschützt erscheint. Ein solcher Fall muss der Wetzlar'schen Angabe wohl zu Grunde liegen.

Die Angabe von Wetzlar, dass Kupfer, welches vorher in Kali gestanden, die Silbersalze nicht sogleich fällt, sondern erst in einer Viertelstunde, ist nicht richtig. Ich erhielt fast augenblicklich, nach dem Abspülen des Kupfers, den Niederschlag von regulinischem Silber.

Auch die Behauptung, dass Stahl in salpetersaurem Silber passiv werde, und auch nach dem Abreiben und Abschaben passiv bleibe, ist völlig ungegründet, ebenso, dass Stahl unter Ammoniak passiv werde.

Schluss-Resumé.

1. Fassen wir die im Voranstehenden besprochenen Erscheinungen nochmals in ihrer Totalität auf, so ergiebt sich, dass eine sogenannte Passivität, d. h. ein eigenthümlicher Zustand, in welchem die Natur der Metalle dauernd durch verschiedene Agentien eine völlig veränderte geworden, *nicht existirt*, sondern dass einzig und allein an der Oberfläche einiger Metalle, und zwar nur derjenigen, *deren salpetersaure Salze in concentrirter Salpetersäure* unlöslich sind, in Folge der Bildung *unlöslicher Ueberzüge eben dieser salpetersauren Salze* an der Oberfläche, veränderte Erscheinungen eintreten, die zu der Täuschung geführt hatten, es sei das Metall in einen eigenen *elektrodynamischen Zustand* oder in

eine *Polarisation* versetzt worden. — Nur die Metalle, deren *salpetersaure Salze* in *verdünnter* Salpetersäure *löslich*, in *concentrirter* dagegen *unlöslich* sind, können diese Erscheinungen hervorbringen. Beim Zinn wird das in verdünnter wie in concentrirter Salpetersäure *unlösliche Zinnoxyd* gebildet, das nur durch *Abschaben* entfernt werden kann. — Die Ueberzüge sind beim Kupfer und Zinn (mit Platin) auch für das *unbewaffnete Auge erkennbar*, bei den übrigen erst durch die Lupe. — Durch *angesäuertes Wasser* werden dieselben leicht *aufgelöst* und das Metall in *seinem ursprünglichen Zustand hinterlassen.* Die Waschwasser enthalten nachweisbar Salpetersäure und das betreffende Metalloxyd.

So lange der Ueberzug von wasserfreiem salpetersauren Salz auf der Oberfläche haftet, so lange wird jede Communication mit der Säure gehemmt. — Das Zinnoxyd, wenn es als dichter Ueberzug das Metall überzogen, muss *abgeschabt* oder *abgefeilt* werden, weil dasselbe nicht aufgelöst werden kann.

2. Durch Berührung mit Platin wird in der concentrirteren Salpetersäure, in welcher sich sonst die Metalle bis zu einem gewissen Grade lösen würden, auf der Stelle das *wasserfreie salpetersaure Salz* niedergeschlagen, und jede Bewegung der Säure verhindert, da die Gasentwickelung augenblicklich gehemmt wird, so wie das Metall mit dem Platin in Berührung kommt. Beim Zinn bildet sich augenblicklich die weisse unlösliche Haut vom *Zinnoxyd*, auch in verdünnter Säure. — Bei den übrigen Metallen wird dagegen in der verdünnten Säure durch Platin *keine Wirkung* hervorgebracht, weil etwa sich bildendes salpetersaures Oxydsalz sofort von der verdünnten Säure *wieder gelöst* wird.

Das Berühren der Metalle mit Platin unter der Säure befördert also die Oxydation, denn das unlösliche Salz ist *im Moment wasserfrei*, ohne dass eine Spur Gas entwickelt wird, über die *Oberfläche des eingetauchten Theils verbreitet*, gebildet; und durch eine eigenthümliche Attraction wie über das Metall *übergossen worden und glänzend*, und da alle diese Salze *durchsichtig und glänzend sind*, so schimmert das Metall mit seinem Glanze durch den Ueberzug durch und wird

durch den Glanz des letzteren der Glanz des ersteren oft erhöht. Beim Kupfer ist der *glänzende Ueberzug grün* und *darunter* schimmert das *rothe Metall* durch mit seiner glänzenden Oberfläche. Beim Kupfer ist dieser Vorgang am deutlichsten mit blossem Auge zu erkennen. Beim *Eisen* und *Wismuth* sind die Ueberzüge farblos und glänzend, und erst durch die Lupe erkennbar. Die Krystalle des salpetersauren Eisenoxyds und salpetersauren Wismuthoxyds sind *weiss, glänzend* und *durchsichtig*, und in concentrirter Salpetersäure *sehr schwer löslich*, obgleich sie noch Krystallwasser enthalten. Im *wasserfreien* Zustande ist das salpetersaure Eisenoxyd ganz *unlöslich* in stärkerer Salpetersäure, und in diesem Zustande wird dasselbe immer auf der Oberfläche des Metalls abgeschieden, da die Salpetersäure das Constitutionswasser, welches sie mit grosser Verwandtschaft gebunden hält, nicht an andere Körper abgiebt.

3. *Eisenoxyd-Oxydul* (Hammerschlag) wirkt in concentrirter Säure mit Eisen in Berührung, ähnlich wie Platin. In verdünnter Säure dagegen hemmt es nur die Gasentwickelung und das Metall löst sich als salpetersaures *Oxydul* auf, welches mit Stickoxyd die schwarzen Wolken in der Flüssigkeit bildet. Die Lösung enthält nachher Ammoniak. — Durch Abwaschen des in der concentrirten Säure erzeugten salpetersauren Eisenoxyds erhält das Metall seine früheren Eigenschaften. — Das metallische Ende des Eisendrahts wird in concentrirter Salpetersäure durch das oxydirte Ende positiv elektrisch.

4. Die *Masse* des angewendeten Metalls wirkt mitbestimmend bei Zersetzung der Salpetersäure. Wird daher das Metall im feinzertheilten Zustande, also mit bedeutend vergrösserter Oberfläche angewendet, wie z. B. *Zinnfeile*, so kann es noch eine Salpetersäure zersetzen, gegen welche das Metall im compacten Zustande indifferent ist. Fein zertheiltes Wismuth zersetzt die Säure von 1,45 unter heftiger Erhitzung, während das Metall in Stücken nur langsam einwirkt. — Fein gepulvertes Eisen zersetzt Salpetersäure von 1,49 dagegen schon *nicht mehr*.

Ebenso wirkt die Masse der Metalle bei Niederschlagung *derer* Metalle aus ihren Lösungen, die deshalb bis zu

einem gewissen Grade *verdünnt* werden müssen, wenn man eine schnellere Präcipitation erzielen will*). Gepulvertes Eisen schlägt aus einer concentrirten Silberlösung sofort den grössten Theil des Silbers nieder, während ein blanker Eisenstab längere Zeit dazu braucht.

5. In *salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd* und *salpetersaurem Quecksilberoxydul* wird Eisen niemals, wie früher angegeben, in einen sogenannten passiven Zustand versetzt. Das abgewaschene Metall hat alle Eigenschaften des metallischen Eisens.

6. *Eisenoxyd-Oxydul* (Hammerschlag), in Berührung mit Eisen schlägt aus Kupfervitriol das Kupfer in grosser Menge auf seiner Oberfläche nieder, während ohne Berührung mit Eisen keine Wirkung erfolgt. — Auch Eisen, welches theilweise durch Glühen mit Hammerschlag bedeckt worden, schlägt auf seiner ganzen Oberfläche das Kupfer nieder. — Hat das Eisen aber in concentrirter Salpetersäure gelegen, und sich mit dem unlöslichen Ueberzug von salpetersaurem Eisenoxyd, überzogen, so ist dasselbe in Folge des hindernden Ueberzugs indifferent gegen Kupfervitriol; fällt denselben aber wieder, nachdem der Ueberzug durch verdünnte Säure abgespült worden ist, oder auch, wenn es unter der Flüssigkeit mit Zink, Kupfer oder einem anderen leicht oxydirbaren Metall berührt wird (p. 269).

7. Wie angeführt werden die bisher besprochenen Erscheinungen nur von den Metallen hervorgebracht, deren salpetersaure Salze in concentrirter Salpetersäure unlöslich oder sehr schwer löslich sind. — Blei und Silber werden selbst durch Kochen der concentrirten Säure nicht gelöst.

Andere Metalle kann man aber in ähnliche Zustände versetzen, wenn man der Salpetersäure eine Flüssigkeit zusetzt, in welcher die sich bildenden salpetersauren Salze *nichtlöslich* oder *schwerlöslich* sind. So wird Zink in Salpeter-

*) Hieraus erklärt sich, warum concentrirtes salpetersaures Kupfer, auf blankes Eisen getropft, dasselbe nur langsam verkupfert, während die verdünnte Lösung augenblicklich Kupfer absetzt, weil das Eisen im *letzteren Fall in* Beziehung auf das berührende Kupfer an *der Oberfläche mit grösserer* Massenwirkung auftritt.

säure, die man mit absolutem Alkohol versetzt, sehr wenig angegriffen, Quecksilber aber gar nicht im Mindesten, weil das salpetersaure Quecksilberoxydul in Weingeist unlöslich ist.

8. Dieselbe Wirkung wird dadurch erreicht, dass man die Metalle mit der starken Salpetersäure einer niedrigen Temperatur aussetzt. Zink bedeckt sich unter einfach gewässerter Salpetersäure bei —20° mit einer weissen Schicht, von abgeschiedenem salpetersauren Oxyd, welches aber, wenn die Kältemischung entfernt wird, sich leicht löst und nun eine heftige Einwirkung der Säure zulässt. — Salpetersäure mit 4 Aeq. Wasser lässt bei —18° das Zink ganz blank, während die Säure bei 0° heftig das Metall angreift.

9. Setzt man zur Salpetersäure Vitriolöl, so erfolgt durch Eisen keine Gasentwickelung, sondern das Eisen löst sich als *Oxydul* auf, und die zur Oxydirung verwendete Salpetersäure findet man als *Ammoniak* in der Flüssigkeit vor.

10. Scheidet sich auf der Oberfläche des Metalls, wie es öfter beim Auflösen von Eisen in Salpetersäure geschieht, *feinzertheilte Kohle* aus, welche das Eisen mit einem schwarzen Ueberzug bedeckt, so hört die Einwirkung der Säure *auf*. Nach dem Abwischen der Kohle oxydirt sich das Metall wieder in der Säure. — Beim *Stahl* hört die Wirkung der Säure in Folge von sich ausscheidendem *Graphit* häufig sehr bald auf.

11. Salpetersäure von solcher Concentration, dass sie ein Metall wenig oder gar nicht angreift, kann wirksam werden, indem man salpetrige Säure oder Stickoxyd in dieselbe hineinführt, welche beide ihren Sauerstoff viel leichter abgeben können, als die Salpetersäure. In diesem Fall ist also eigentlich die Salpetersäure nicht das wirkende Agens, sondern die Beimischungen derselben. Wird das Stickoxyd *durch zugefügten Eisenvitriol* absorbirt, so hört wieder jede Einwirkung der Säure auf. So wird *Arsen* und *Antimon* bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber, wenn *salpetrige Säure* in der Salpetersäure vorhanden ist.

12. Einzelne Manipulationen, z. B. das mehrmalige Herausnehmen des Eisens aus der Salpetersäure von 1,35 etc., befördern, da nur wenig Säure mit an der Oberfläche haftet,

die Bildung des salpetersauren Oxyds durch Antrocknen und unlösliche Abscheidung aus dem geringen Quantum der anhaftenden Säure.

13. Die Berührung des in Folge des Ueberzugs von wasserfreiem salpetersauren Eisenoxyd indifferent gewordenen Metalls unter der Salpetersäure — (oder nach dem Herausnehmen) — mit einem Draht von leicht oxydirbaren anderen Metallen, wie Kupfer, Zink (oder auch Eisen selbst), bewirkt nun wieder die Gasentwickelung durch das damit berührte Metall, indem jene Drähte den Ueberzug verletzen oder ritzen, und die Salpetersäure wieder zunächst mit einem kleinen Theil der metallischen Oberfläche in Communication gebracht wird. Das sich entwickelnde Stickoxydgas schiebt sich zwischen Metall und Ueberzug ein, indem es seinen Weg an der Oberfläche des Metalls verfolgt, und löst den Ueberzug los. — Auch ein mit Hammerschlag überzogener Draht wird allmählich aus gleichem Grunde wieder säurezersetzend und es entwickelt sich heftig Gas. Der grösste Theil des Hammerschlags wird, nach Auflösung kleinerer Mengen desselben, wodurch das Metall zuerst an einzelnen Punkten mit der Säure in Berührung kommt, durch das sich zwischen dem Metall und dem Ueberzug durchdrängende Gas abgeschülfert und schwimmt in der Säure herum, welche lange Zeit und Anwendung von Wärme braucht, um das Oxyd-Oxydul völlig auflösen zu können.

14. Die in dem Vorangehenden besprochenen Metalle zeigen sich in jeder Beziehung den kohlensauren Salzen analog, wenn diese ebenfalls mit concentrirter Salpetersäure behandelt werden: Geschmolzenes wasserfreies kohlensaures Natron und gewöhnliches kohlensaures Bleioxyd werden von der concentrirten Säure nicht angegriffen, der kohlensaure Baryt selbst nicht beim Kochen mit der Säure, weil die salpetersauren Salze dieser Base in concentrirter Salpetersäure nicht löslich sind. Kohlensaures Kali (wasserfrei) wird dagegen leicht zersetzt, weil der Salpeter in der Säure löslich ist. Dagegen wird wiederum auch das kohlensaure Kali nicht zersetzt, wenn Weingeist zur concentrirten Salpetersäure zugesetzt wird, weil der Salpeter in Alkohol

nicht löslich ist. Andererseits wird kohlensaurer Strontian und Kalk wieder leicht, auch bei Zusatz von Alkohol gelöst, weil die salpetersauren Salze dieser Basen in Alkohol leicht löslich sind u. s. w.

15. Je kleiner nun die Oberfläche d. h. also die wirkende Masse des Metalls ist, das man auf die Salpetersäure wirken lässt, desto schwieriger wird die Zersetzung der Säure gemacht (wie schon aus Umkehrung des in Nr. 4 Gesagten hervorgeht).

Hieraus ist die Beobachtung von Andrews zu erklären, dass das in eine enge Glasröhre eingeschmolzene Wismuthmetall, wenn es in derselben nach dem Erkalten durchschnitten wird, sich von Anfang an gegen Salpetersäure von 1,40 passiv verhalten soll. Allmählich bildet sich hier das salpetersaure Salz, welches sich an die Glasränder fest anlagert und keine Säure an das Metall mehr treten lässt. Wenn der Ueberzug aber mit einem Glasstab immer wieder entfernt wird, so löst sich wieder etwas Wismuthoxyd und bildet wieder an den Glasrändern den hemmenden Salzüberzug u. s. w.

16. Metallisches Platin bildet augenblicklich bei der Berührung mit Wismuth, Zinn, Eisen, Kupfer mit diesen Metallen eine Kette in der Salpetersäure und diese Metalle bilden den positiven Pol. Die Stromwirkung dieses einzigen Paares bewirkt im Moment der Berührung:

a) Beim Zinn die gleichförmige Emaillirung des Metalls mit weissem Zinnoxyd, welches über die ganze eingetauchte Oberfläche des Metalls ausgegossen wird, ohne dass sich Gas entwickelt. Der Ueberzug ist mit blossem Auge sichtbar.

b) Beim Eisen, Wismuth die Emaillirung der Metalle mit einem durchsichtigen, glänzend weissen Glase von salpetersaurem Oxydsalz, das beim Kupfer grün erscheint und wie auf der Metallfläche angegossen festsitzt. Diess geschieht ebenfalls ohne Gasentwickelung. Es bewirkt der Strom also immer die Bildung des höheren Oxyds auf der Stelle, während z. B. Eisen ohne Mitwirkung des Stromes sich als Oxydulsalz hauptsächlich löst.

In verdünnterer Salpetersäure hilft die Berührung mit Platin nichts, weil der Strom nicht stark genug ist, so viel Säure aus der Flüssigkeit am Metall zu verdichten, dass sich das Oxydsalz bildet, und zu schwach, um die Gasentwickelung zu hindern, welche, da sie längs der Oberfläche des Metalls stattfindet, verhindert, dass das Zinnoxyd sich am Metall festsetze.

Es äussert also der Strom eine eigenthümliche galvanische Anziehung der gelösten Salztheilchen sowohl wie des Zinnoxyds, und zwar eine so kräftige, dass augenblicklich ein hermetisch anliegender Ueberzug sich bildet. Beim Kupfer kann man sehr deutlich mit blossem Auge erkennen, wie dasselbe augenblicklich mit einem gleichförmigen grünen Glase übergossen wird, dessen Durchsichtigkeit gestattet, das kupferrothe Metall durchglänzen zu sehen. Bei Eisen und Wismuth erscheint ein durchsichtiger, glänzender Glasüberguss ohne Farbe, der den Glanz des Metalls noch erhöht.

17. Es lag nun nahe, zu beobachten, ob in den Fällen, wo die Berührung mit Platin (also eine einfache Kette) keine Wirkung mehr äusserte, durch Vermehrung der Stromintensität, z. B. durch die Volta'sche Säule grössere und den beschriebenen ähnliche Wirkungen zu erzielen wären. So hat denn Schönbein gefunden, dass Eisendraht als positiver Pol einer Batterie nach dem Einführen des Platindrahts am negativen Pol in die Salpetersäure von 1,35 eingetaucht, nicht im Mindetsen angegriffen wird, und später das durch die Wasserzersetzung erzeugte Sauerstoffgas frei an demselben aufsteigt. Auch noch nach 100facher Verdünnung soll diess stattfinden. Der starke Strom müsste also im letzteren Fall die ganze in der Flüssigkeit befindliche Salpetersäure an der Oberfläche des Eisens concentriren, denn anders könnte diese Wirkung nicht hervorgebracht werden. Dem widerspricht aber Buff und giebt an: Das Gas ist bei einer starken Batterie in concentrirterer Säure *Stickoxydgas*, in verdünnterer*) *Stickoxydulgas*, und das Eisen löst sich auf, bleibt aber blank. Auch Fa-

*) *30fache Verdünnung.*

raday giebt an, dass das Eisen aufgelöst wird. Diese Widersprüche lassen sich nicht ganz vereinigen, indessen ist im letzteren Fall ersichtlich, dass eine ähnliche zweite Form der Auflösung des Eisens hier stattfindet, wie ich sie bei der Verbindung des Eisens mit Eisenoxyd in der Säure (s. Nr. 3) angeführt habe. Uebrigens ist zu bemerken, dass Stickoxydul, wenn nicht speciell untersucht, leicht mit Sauerstoff verwechselt werden kann.

XLV.
Ueber das chromsaure Chromoxyd und analoge chromsaure Verbindungen mit einer neuen Ansicht über die Constitution des schwarzen Manganoxyds.

Von

F. H. Storer und **E. W. Elliot.**

(Chem. News 1862, No. 144—148 im Auszuge.)

I. Chromsaures Chromoxyd (Cr_2O_3, CrO_3).

Wenn man zu einem beliebigen neutralen Chromoxydsalz, z. B. Chromalaun oder Chromsulfat oder Chromchlorid, einen hinlänglichen Ueberschuss von neutralem chromsauren Kali fügt, so bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, während die durch Filtration getrennte Lösung die gelbrothe Farbe des zweifach-chromsauren Kali zeigt. Das Filtrat lässt beim Verdunsten Krystalle, die, je nachdem ein Gemenge von zweifach-chromsaurem Kali mit schwefelsaurem Kali oder Chlorkalium darstellen; oft bemerkt man auch Krystalle von neutralem chromsauren Kali. Die Verf. stellten den Niederschlag zur Analyse durch Mischen einer Lösung von Chromalaun mit einem Ueberschuss von neutralem chromsauren Kali dar. Der braune Niederschlag

urde mit kaltem Wasser gewaschen, wobei das Waschasser immer blasser wurde, aber stets etwas gefärbt blieb, ich wenn das Auswaschen Wochen lang fortgesetzt wurde. s ergab sich bald, dass die Farbe des Waschwassers von löster Chromsäure herrührte, die durch das Waschwasser m Niederschlage entzogen wurde. Am 8ten Tage hörı die Verf. mit dem Auswaschen auf. Der Niederschlag urde bei 50—55° getrocknet und analysirt; er wurde in hr verdünnter Salpetersäure durch gelindes Erwärmen gest, das Chromoxyd auf bekannte Weise mit Ammoniak fällt, gewaschen und gewogen, und die Chromsäure aus m eingeengten und mit Essigsäure angesäuerten Filtrat s chromsaures Bleioxyd gefällt und gewogen. Die über m gefällten chromsauren Bleioxyd befindliche Flüssigkeit ar vollkommen farblos.

Die Resultate der Analyse waren:

CrO_3 = 16,27 p.C.
Cr_2O_3 = 46,43 p.C.
Wasser = 37,30 p.C. (durch Differenz).

Um die Wirkung zu studiren, welche das Waschen f den Niederschlag ausübt, stellten die Verf. in der angeebenen Weise eine beträchtliche Quantität des fraglichen 'aunen Niederschlages dar. (Es wurden zur Darstellung oncentrirte Lösungen genommen). Der Niederschlag wurde sch mit kaltem Wasser gewaschen, bis die mechanisch lhärirenden Salze des Filtrats entfernt zu sein schienen. 'ährend dieses kurzen Auswaschens erlitt die Substanz ine Veränderung in der Farbe oder einer anderen äusserhen Eigenschaft. Ein Theil wurde nun vom Filter geommen und lufttrocken der Analyse unterworfen (Analyse ; der Rest wurde 6 Stunden mit kaltem Wasser gewahen und ein Theil lufttrocken analysirt (Analyse b). Den hliesslichen Rest (etwa 2 Theelöffel voll) wuschen die erf. mit 5 Liter Wasser, worauf die bei 100° getrocknete ibstanz analysirt wurde (Analyse c).

Analysen.

In 100 Th.:	a.	b.	c.
Cr_2O_3	39,69	45,26	65,17
CrO_3	22,42	15,12	8,87
HO (durch Differenz)	38,89	39,62	25,96

Es ist wahrscheinlich, dass sich durch noch weiter fortgesetztes Waschen alle Chromsäure entfernen lässt. Die Zusammensetzung der unter a analysirten Substanz wird nur annähernd die Zusammensetzung des ursprünglichen Niederschlages angeben, weil durch das kurze Auswaschen nur wenig von der gebundenen Chromsäure entfernt sein kann.

Die Substanz a ist wahrscheinlich ein chromsaures Chromoxyd von der Formel Cr_2O_3,CrO_3, von dem etwas Säure durch Auswaschen entfernt worden ist.

Zur Kenntniss der Reaction bei Bildung dieses Cr_2O_3,CrO_3 geben die Verf. Folgendes: Ein einziger Tropfen einer concentrirten Chromalaunlösung bewirkt in einer solchen von neutralem chromsauren Kali sofort einen bleibenden Niederschlag; umgekehrt ist diess nicht der Fall, der Niederschlag wird erst bleibend bei Anwesenheit eines ziemlich grossen Ueberschusses von chromsaurem Kali. Durch genaue quantitative Experimente haben die Verf. ermittelt, dass 5 Aequivalente chromsaures Kali zu einem Aequivalent Chromalaun gefügt werden müssen, um den Niederschlag zu bewirken.

$$5.(KO,CrO_3) + KO,SO_3,Cr_2O_3,3.SO_3 = 4.(KO,SO_3) +$$
$$+ 2.(KO,2.CrO_3) + Cr_2O_3,CrO_3.$$

Für irgend ein anderes normales Chromoxydsalz wird eine ähnliche Formel die Reaction ausdrücken z. B.

$$Cr_2Cl_3 + 5.(KO,CrO_3) = 3.(KO,SO_3) + 2.(KO,2.CrO_3) +$$
$$+ Cr_2O_3,CrO_3.$$

Oder

$$Cr_2O_3 3.SO_3 + 5.(KO,CrO_3) = 3.(KO,SO_3) +$$
$$2.(KO,2.CrO_3) + Cr_2O_3,CrO_3.$$

Unter genauer Berücksichtigung der nach der Formel erforderlichen Verhältnisse stellten die Verf. aus Chromalaun und neutralem chromsauren Kali eine neue Quantität des fraglichen Niederschlages her und machten wie vorher 3 Analysen, welche die unter Analyse a, b und c angegebenen Resultate vollkommen bestätigten. Die Verf. analysirten ferner 2 Proben des fraglichen Niederschlages, welche gar nicht gewaschen wurden, sondern nur durch Pressen zwischen Fliesspapier vom grössten Theile der adhärirenden

[illegible]nden Salze befreit worden waren. Wegen des adhäri[illegible]nden schwefelsauren Kalis war die Bestimmung der Chrom[illegible]ure als chromsaures Bleioxyd nicht anwendbar, und be[illegible]nten sich die Verf. daher für diese Analysen der Rose[illegible]hen Methode, Chromoxyd von Chromsäure durch salpeter[illegible]ures Quecksilberoxydul zu trennen.

Die Probe 1 wurde dargestellt durch Mischung concen[illegible]irter Lösungen von 1 Aeq. Chromalaun und 8 Aeq. chrom[illegible]ures Kali, für die Probe 2 wurden auf 1 Aeq. Chromalaun [illegible] Aeq. chromsaures Kali genommen.

Analysen der lufttrocknen Proben:

	1.	2.
Cr_2O_3	33,06 p.C.	33,54 p.C.
CrO_3	32,03 „	30,53 „
HO (durch Differenz)	34,91 „	35,93 „

In Bezug auf das gefundene Chromoxyd liegt der Be[illegible]g der Chromsäure näher 1 als 2 Aeq., was eben unter [illegible]rücksichtigung der Thatsache natürlich ist, dass ein Theil [illegible]r gefundenen Säure auf Rechnung des adhärirenden [illegible]ren chromsauren Kalis zu setzen ist.

Mit aller Genauigkeit aber liess sich die Zusammen[illegible]tzung des fraglichen Niederschlages nach einem für die [illegible]nalyse desselben Niederschlages bereits von Vogel (dies. [illegible]urn. LXXVII, Bd. 484) mitgetheilten Verfahren bestimmen. [illegible]ogel der den Niederschlag auf einem andern Wege, als [illegible]e Verf. erhielt, giebt ihm irrthümlich die Formel CrO_2.

Das Verfahren ist in kurzem Folgendes: Der luft[illegible]ockne, nicht gewaschene Niederschlag wird in eine mit [illegible]ewogener Chlorcalciumröhre verbundene Reductionsröhre [illegible]bracht und die letztere vorsichtig allmählich bis zu schwa[illegible]er Rothgluth erhitzt. Das entweichende Wasser wird von [illegible]r Chlorcalciumröhre absorbirt, die adhärirenden Salze, [illegible]mlich: schwefelsaures Kali, 2fach chromsaures Kali und [illegible]n wenig neutrales chromsaures Kali werden durch die [illegible]gewandte Hitze nicht verändert, wohl aber verliert das [illegible]romsaure Chromoxyd so lange O, bis reines Chromoxyd [illegible]stirt. Am Ende der Operation spült man das Ganze aus [illegible]r *Reductionsröhre und* wäscht so lange mit Wasser bis

reines Chromoxyd zurückbleibt, welches getrocknet, geglüht und gewogen wird.

Folgendes ist das Resultat einer Analyse nach diesem Verfahren:

	Grm.
Gewicht der Reductionsröhre + Niederschlag	10,3848
Gewicht der Reductionsröhre	9,6136
Gewicht des Niederschlages	0,7712
Gewicht der Reductionsröhre nach dem Glühen	10,2673
Glühverlust	0,1175
Gewicht des Rückstandes	0,6537
Gewicht des CaCl-rohrs nach dem Glühen =	17,4196
Gewicht des CaCl-rohrs vor dem Glühen	17,3204
Gewicht des Wassers	0,0992
Gewicht des Sauerstoffs (0,1175 — 0,0992)	0,0183
Gewicht des Cr_2O_3	0.1674
Gewicht der löslichen Salze (0,6537 — 0,1674)	0,4863

$$1 \text{ Aeq. } Cr_2O_3 : 1 \text{ Aeq. } O = \text{Gef. } Cr_2O_3 : x\ O.$$
$$76{,}48 : 8 = 0{,}1674 : x = 0{,}0175.$$

Statt 0,0175 Oxygen sind gefunden 0,183. Der Fehler von 0,0008 Grm. ist ein Verlust von eben so viel bei der Wasserbestimmung.

Die Formel des Niederschlages ist daher Cr_2O_3, CrO_3. Eine zweite Analyse bestätigte die Resultate der ersten.

Schweizer (s. dies. Journ. XXXIX, 269) hat beobachtet, dass, wenn Stickoxyd durch eine mässig verdünnte Lösung von saurem chromsauren Kali geleitet wird, sich nach einiger Zeit, besonders bei gelindem Erwärmen, ein brauner Niederschlag ausscheidet, den er aber nicht analysirt hat. Die Verfasser haben die Angabe Schweizer's bestätigt gefunden. Das fragliche Präcipitat begann sich aber erst nach 42 Stunden, während welcher die Mutterlauge mässig erwärmt wurde, auszuscheiden, und diese Ausscheidung setzte sich Wochen lang sehr langsam fort. Die Verfasser haben durch mehrere Analysen ermittelt, dass dieses Präcipitat gleichfalls Cr_2O_3, CrO_3, mit den vorher beschriebenen Eigenschaften darstellt. Schweizer drückt die bei Bildung des Niederschlags Statt habende Reaction durch folgende Formel aus:

$4.(KO, 2.CrO_3) + 2.NO_2 = 2.(KO, CrO_3) + 2.(KO, NO_5) +$
$+ 6.(CrO_2)$.

Die Verfasser schreiben:

$2.(KO, 2.CrO_3) + NO_2 = KO, CrO_3 + KO, NO_5 +$
$+ Cr_2O_3, CrO_3$.

Die nämliche theilweise Reduction der Chromsäure im weifach chromsauren Kali, wie sie durch Stickoxyd beirkt wird, kann auch durch Alkohol unter Beihülfe des ichtes ausgeführt werden. Der so gebildete Niederschlag t bereits durch Vogel analysirt worden (s. dies. Journ. XXVII, 482), er giebt ihm die 2 Formeln Cr_2O_3, CrO_3 ler CrO_2 und scheint der letzteren den Vorzug zu geben. ieser Niederschlag ist in Beziehung auf Farbe, Textur und ısammensetzung identisch mit dem vorher beschriebenen. s ist kaum nöthig, die wohlbekannte Reduction der wässrgen Chromsäure durch Schwefelsäure, gewisse organische örper, Alkohol und Papier zu erwähnen, Licht und Wärme günstigen die Reaction, und das braune chromsaure ıromoxyd wird oft gebildet, wenn die Reduction eine nur eilweise ist.

Ferner erhält man dasselbe durch Oxydation des Chromydhydrat, so z. B. durch Oxydation überschüssigen ıromoxydhydrats durch Chlorwasser oder wenn man sselbe einer Temperatur über 200°, aber unter Rothgluth ıter freiem Luftzutritt aussetzt.

Krüger (dies. Journ. XXXII, 383) hat über den letzren Punkt die ersten Angaben gemacht, indem er hauptchlich beweisen wollte, dass das Erglühen des erhitzten hromoxyds auf dem plötzlichen Entweichen vorher absorrten Sauerstoffes beruht, beiläufig aber auch bemerkt, dass e Absorption dieses Sauerstoffes zur Bildung eines bemmten Chromoxyds von der Formel CrO_2 Veranlassung ebt. Die Ansichten Krüger's über diesen Gegenstand lten die Verf. für irrthümlich in mehrfacher Beziehung. .rüger fand in dem Körper, welchen er analysirte 63,70 C. Chrom und 36,30 p.C. Sauerstoff; das fragliche rO_2 müsste 62,12 p.C. Chrom enthalten, was also einen nterschied von 1,58 p.C. zwischen dem Chromgehalt

von Krüger's Substanz und dem des imaginären CrO_2 ausmacht. Es beträgt nun aber der ganze Unterschied zwischen dem Chrom im ursprünglichen Chromoxyd (68,[illegible] p.C.) und dem im fraglichen höheren Oxyd CrO_2 (62,1[illegible] p.C.) nur 6,50 p.C. Daraus ergiebt sich, dass eine Abweichung von 1,58 p.C. im Betrage des Chroms fast 25 p.C. des ganzen Unterschiedes zwischen Cr_2O_3 und CrO_2 beträgt. Krüger's Angabe erscheint daher nicht richtig; derselbe glaubt ferner die Abwesenheit der Chromsäure in der fraglichen Substanz dadurch zu erweisen, dass er dieselbe mit Schwefelsäure und Kochsalz erwärmte; da keine Chlorchromsäure sichtbar wurde, schloss er auf die Abwesenheit der Chromsäure. Diese ganze Probe erscheint aber den Verf. im gegebenen Falle als eine rohe. Es ist in der fraglichen Substanz wirklich Chromsäure, wenn auch meistens nur in geringer Menge vorhanden. Durch 5stündiges Erhitzen von Chromoxydhydrat bei einer Temperatur von 200—210° erhielten sie ein braunschwarzes Pulver, welches sich sehr schwierig in verdünnten Säuren löste und der Flüssigkeit eine dunkelgelbe Farbe mittheilte. Mit Wasser digerirt lieferte das Pulver eine theilweise Lösung von hellgelber Farbe, und diese Lösung gab mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd eine sehr deutliche Reaction auf Ueberchromsäure (dies. Journ. LXXX, 44). Als das Pulver mit einer wässrigen Lösung von Chlorammonium schnell gekocht wurde, war die filtrirte Lösung gelb und gab mit Wasserstoffsuperoxyd die Reaction der Ueberchromsäure. Es ergiebt sich also, dass die fragliche Substanz Chromsäure, wenn auch meistens in sehr geringer Quantität, enthält und die Verf. meinen schliesslich, dass durch langes Erhitzen in der Luft sich ein Theil des Chromoxyds in Chromsäure verwandelt, welche sich sogleich mit einem Aequivalent Chromoxyd verbindet, und dass das Ende des Processes, welches aber nur selten, wenn überhaupt zu erreichen ist, in der Verwandlung der ganzen Masse in Cr_2O_3, CrO_3 besteht.

Viele Chemiker, darunter Vauquelin, Berzelius, Döbereiner und Thomson haben das Experiment ausgeführt, das salpetersaure Chromoxyd schwach zu glühen

dasselbe ist, Salpetersäure in Berührung mit me-
ı Chrom oder Chromoxydhydrat zur Trockne zu
en und den Rückstand mässig zu glühen. Ber-
Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. XXII, 56)
n diesem Falle ein bestimmtes Chromoxyd, inter-
wischen Cr_2O_3 und CrO_3, der Formel CrO_2 ent-
l, erhalten zu haben; Vauquelin glaubte (Ann.
XXV, 201) durch wiederholtes Verdunsten von
ure mit metallischem Chrom Chromsäure zu erhal-
mson (Phil. Trans. Part. I, p. 206) und Godon
Chim. LIII, 224) meinten, dass bei dem Process
r Theil des grünen Oxyds in Chromsäure verwan-
e: noch andere behaupteten mit Döbereiner
gger's Journ. f. Chem. u. Phys. XXII, 482) dass
setzung des Nitrats chromsaures Chromoxyd ge-
de.

Kenntniss dieses Processes haben die Verf. erstlich
senheit der Chromsäure in dem Product der Ver-
von Salpetersäure mit Chromoxyd qualitativ durch
on mit Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen; selbst
ıeil des Productes auf Platinfolie bis zur begin-
thgluth der letzteren erhitzt wurde, konnte, nach-
geglühte Masse 36 Stunden in Wasser gelegen
ler überschwimmenden, schwachgelben Flüssigkeit
Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd nachgewie-
n. — Zur quantitativen Analyse wurde Chrom-
ıt mit überschüssiger reiner Salpetersäure im Was-
ır Trockne verdampft, alle Salpetersäure konnte
Wasserbade nicht ausgetrieben werden.

Theil des Products, nach Rose's Methode analy-
e:

$$Cr_2O_3 = 64{,}85 \text{ p.C.}$$
$$CrO_3 = 31{,}51 \text{ p.C.}$$
$$NO_5 \text{ u. } HO = 3{,}64 \text{ p.C.}$$

en Einfluss der Temperatur bei diesem Processe
n, nahmen die Verf. nun Proben des im Wasser-
iebenen Rückstandes und setzten sie der Reihe
immer höheren Temperatur aus. Eine Probe

(No. 1) des verdampften Rückstandes wurde in einem Porcellanschälchen bei niedriger Temperatur unter beständigem Umrühren zur völligen Trockniss verdampft; eine andere Probe (No. 2) wurde zuerst wie No. 1 behandelt und dann einige Minuten ein wenig stärker erhitzt, wobei reichliche Dämpfe von salpetriger Säure entwichen; in dieser Weise wurde fortgefahren bis zu No. 5, der letzten Probe, welche unter Vermeidung beginnender Rothgluth so stark als möglich erhitzt wurde.

Analysen:	CrO_3.
No. 1	25,18 p.C.
No. 2	26,09 „
No. 3	48,52 „
No. 4	55,49 „
No. 5	60,39 „

Wird dagegen der im Wasserbade erhaltene Rückstand der Rothglühhitze ausgesetzt, so entweicht sämmtliche Salpetersäure und sämmtlicher absorbirte Sauerstoff und reines Chromoxyd Cr_2O_3 bleibt zurück.

Aus den erlangten Resultaten der Analyse schliessen die Verf., dass beim Verdampfen von Salpetersäure in Berührung mit Chromoxyd keine bestimmte Verbindung sondern nur je nach der Temperatur ein unbestimmtes Gemisch von Chromsäure und Chromoxyd gebildet wird.

Zur Geschichte mehrerer hier unter neuen Gesichtspunkten beschriebenen Substanzen geben die Verf. Folgendes:

Vauquelin (Ann. d. Chim. LXX, p. 85, 86, 1809) erhielt die von ihm für braunrothes Chromoxyd gehaltene Substanz durch mehrere Methoden, deren Detail hier nicht erwähnt zu werden braucht. Seine Experimente führten ihn zum Schluss, dass es zwei Oxyde des Chroms giebt, die sich nur durch ihren Sauerstoffgehalt unterscheiden.

Eine Angabe, die auch ohne Angabe der Autorität in Gmelin's Handbuch (Cavendish Soc. Ed. IV, 114) gemacht wird, ist wichtig zur Beurtheilung der Existenzfrage des sog. braunen Chromoxyds. Es wird dort nämlich von Salzen des braunen Chromoxyds gesprochen, die man durch Auflösen des letzteren in Säuren erhalten und aus denen

Ammoniak das braune Chromoxyd unverändert niederschlagen soll. Dieses ist, wie die Verf. nachgewiesen haben, nicht der Fall, sondern es wird in solchem Falle grünes Chromoxyd (Cr_2O_3) niedergeschlagen und Chromsäure bleibt in Lösung; wahr ist es, dass wegen der gelben Farbe der überschwimmenden Lösung der eigentlich grüne Niederschlag ein schmutzig braunes Aussehen besitzt.

Thomson (Phil. Trans. Part I, p. 186, 1827) scheint auch an die Existenz eines braunen Chromoxyds geglaubt zu haben, und es für intermediär zwischen Cr_2O_3 und CrO_3 gehalten zu haben. Doch hat er die stetige Entfernung von Chromsäure aus dem fraglichen Oxyd durch Auswaschen beobachtet und giebt übrigens auch für das ausgewaschene „Oxyd" (so nennt er dasselbe) eine Formel, der Verbinduug $(Cr_2O_3)_6, CrO_3$ entsprechend.

Die gleichzeitig mit den Untersuchungen Thomson's von Maus (Pogg. Ann. LX, 127) ausgeführten Experimente deuten auf die Existenz des chromsauren Chromoxyds und die Nichtexistenz eines Oxyds CrO_2 schon mit vieler Bestimmtheit hin, obgleich Maus keine quantitativen Analysen der fraglichen Niederschläge ausführte. Maus vermischte eine wässrige Lösung von Chromsesquichlorid mit chromsaurem Kali und digerirte den gewaschenen Niederschlag mit essigsaurem Bleioxyd; er erhielt dadurch ein Präcipitat von chromsaurem Bleioxyd und eine Lösung von essigsaurem Chromoxyd. Bei der Behandlung der nämlichen Substanz mit Arseniksäure erhielt er unlösliches arseniksaures Chromoxyd und eine Lösung von Chromsäure. Er glaubte, dass die Erhitzung des salpetersauren Chromoxyds ein chromsaures Chromoxyd erzeugte, welches aber stets Salpetersäure enthielt, weil eine zur Austreibung aller Salpetersäure erforderliche Hitze das chromsaure Chromoxyd in Chromoxyd verwandelte.

Durch 3 Wochen lang fortgesetztes Waschen des braunen Niederschlages, den er beim Vermischen einer Lösung von Chromsesquichlorid mit chromsaurem Kali erhielt, will Maus alle Chromsäure aus dem ursprünglichen Niederschlag entfernt haben, eben so aus einem chromsauren Eisenoxyd,

welches er durch Mischung einer Eisenchloridlösung mit chromsaurem Kali darstellte.

Die Ansichten von Maus befinden sich nicht in Uebereinstimmung mit denen von Berzelius. Dieser hält (Pogg. Ann. VII, 415, 1826) die Existenz des Chromoxyds CrO_2 aufrecht. Im J. 1829 weist er (Jahresber. VIII, 123) die Ansichten von Maus zurück und giebt folgende Gründe für seine Annahme der Existenz des Chromoxyds CrO_2: Den ersten Grund leitet er aus der Analogie der Schwefelsäure und Chromsäure, welche sich auf ihren Isomorphismus basirt, her; demnach soll es auch eine der schwefligen Säure analoge Sauerstoffverbindung des Chroms geben, eben das fragliche CrO_2. Diess scheint den Verf. indessen kein beweisender Grund zu sein. Aus der ganz allmählich stattfindenden Reaction zwischen der Lösung eines Chromoxydsalzes und des chromsauren Kalis, wobei die Flüssigkeit zuerst dunkelgelb, dann braun wird und nach dem Absetzen des sich dann bildenden braunen Niederschlages auch braun bleibt, schliesst Berzelius ferner auf die Existenz zweier Chromoxyde, nämlich eines in der Flüssigkeit gelöst bleibenden von der Formel Cr_2O_5 und des Niederschlages von der Formel CrO_2. Diese Annahme eines löslichen Chromoxyds ist aber offenbar irrthümlich; die Flüssigkeit besitzt nach dem Abfiltriren des braunen Niederschlages die Farbe einer zweifach chromsauren Kalilösung. Schliesslich sucht Berzelius das Factum, dass das fragliche Oxyd bei der Analyse Chromoxyd und Chromsäure liefert aus der Analogie gewisser anderer Reactionen, wie z. B. die Zersetzung der unterschwefligen Säure in schweflige Säure und Schwefel oder der salpetrigen Säure in Stickoxyd und Salpetersäure ($3.NO_3 + HO = 2.NO_2 + NO_5 + HO$).

Auch eine Angabe Rammelsberg's (Pogg. Ann. LXVIII, p. 274, 1846) ist noch erwähnenswerth. Rammelsberg hat eine Wasserbestimmung in dem gewaschenen fraglichen Niederschlag ausgeführt. Er will den Niederschlag so lange gewaschen haben, bis das Wasser farblos durchlief und giebt ihm [illegible] ner Analyse die Formel:

$$(Cr_2O_3)_3(CrO_3)_2 + 9.HO.$$

ie Angabe, dass das Filtrat zuletzt farblos war, erscheint en Verf. nicht glaublich.

(Fortsetzung folgt.)

XLVI.

Ein Hand- und Reisespectroskop.

Von

Dr. R. Th. Simler.

(Im Auszuge aus den Berner Mittheilungen.)

Ein wesentlicher Mangel aller bisherigen Spectroskope steht in der *Schwierigkeit des Einvisirens der Lichtquelle.* Da Spalte oft kaum ⅛ Millimeter weit geöffnet ist und man ter einem zur optischen Axe des Instrumentes spitzen inkel in die Ocularöffnung sieht, der Lichtquelle also förmh den Rücken kehrt, so ist diese Schwierigkeit des Einsirens leicht begreiflich, namentlich wenn das Rohr nicht ein Stativ festgeschraubt ist, sondern von der Hand getgen wird.

Nichts war mir daher näher liegend als die Frage: *e sich das Spectrum nicht in die Axe des Instrumentes zukbringen lassen, so, dass es gerade über die Spalte projicirt d und auf diese Art Auge, Spalte und Lichtquelle in ein und selben Geraden sich befinden?*

Die Optik bietet zwei Mittel dar, die praktisch verwendr sind, um einen Lichtstrahl von seiner Bahn abzulenken: das Princip der *Reflexion* oder Spiegelung, 2) das Prinp der *Refraction* oder Brechung. Das erstere ist offenbar s einfachere; die Anwendung des letzteren ist nichts anres als die umgekehrte Aufgabe der Achromasie; ein zeruetes Lichtbündel soll ohne Aufhebung der Zerstreuung die ursprüngliche *Richtung* des unzerstreuten Lichtstrahs *abgelenkt werden.*

Es ist klar, dass diese Aufgabe nur mit Hülfe *achromatischer Prismen* gelöst werden kann, da ein *vollkommen* achromatisches Prisma bekanntlich eine Ablenkung ohne Zerstreuung bewerkstelligt. Damit nun diese zweite Ablenkung für eine bestimmte Farbe genau dieselbe Winkelgrösse habe wie die erste durch das zerstreuende Prisma hervorgebrachte, ist es nöthig, die Brechungsverhältnisse der anzuwendenden Gläser oder Flüssigkeiten experimentell und die brechenden Winkel durch Rechnung zu bestimmen. Es ist nicht unmöglich, dass durch eine geschickte Auswahl der brechenden Medien sich der Hauptzweck durch ein einziges achromatisches Prisma erreichen lässt, sonst wird man wohl mindestens zweier bedürfen.

Da mir keine achromatischen Prismen zur Verfügung standen, verzichtete ich einstweilen auf die Anwendung des Princips der Refraction, machte dagegen den Versuch mit Hülfe eines rechtwinkligen Reflexionsprismas das Spectrum in die Einfallsrichtung zurückzuführen. Der Versuch gelang vollständig, auch mit einem gewöhnlichen Silber- oder Stahlspiegel erreichte man seinen Zweck.

Die Mechaniker Herrmann und Studer in Bern, haben meiner Idee nach ein *Hand-* und *Reisespectroskop* ausgeführt, das bezugs Bequemlichkeit und Portativität nichts zu wünschen übrig lässt und dessen Preis nur 40 Francs beträgt.

In seiner äussern Form gleicht es einem kleinen Handperspectiv mit *einem* Auszuge.

Die inwendig geschwärzte messingene Röhre, in der das Zerstreuungs- und Reflexionsprisma — auf einer metallenen Tablette drehbar — sich befinden, misst 2,5 Cm. im Lichten und 12 Cm. in der Länge; der Auszug, der vorn die verschiebbare Spalte trägt, ist noch weitere 10 Cm. lang, so dass das Rohr auf 22 Cm. oder $7\frac{3}{8}$ Zoll ausgezogen und auf weniger als 5 Zoll zusammengestossen werden kann.

Die Prismen können mit einem Uhrschlüssel richtig eingestellt werden, es ragen somit an der cylindrischen Röhre *keine* Stellschrauben vor, was für die Hand und die Tasche sehr unbequem wäre. Am Prismenende ist die Röhre durch

einen abnehmbaren Deckel, in den die kreisrunde Ocularöffnung eingeschnitten ist, geschlossen.

Der Hauptvortheil dieses Spectroskops, das ich wohl nicht unpassend *Handspectroskop* genannt habe, besteht nun aber darin, dass mit demselben unmittelbar, wie mit einem Fernrohr, nach der Lichtquelle (Flamme, elektrischer Funke, Gestirn) visirt werden kann und man auch sofort das Spectrum derselben in einer für den Zweck der gewöhnlichen opto-chemischen Analyse hinreichenden Detaillirtheit erblickt. Die gewöhnlich verzeichneten 12 Fraunhofer'schen Linien sind selbst im trüben Tageslicht leicht erkennbar, mit Ausnahme der beiden H; nach der Sonnenscheibe gewendet treten aber auch diese nebst K sehr scharf heraus, und alsdann werden auch noch viele feinere in Grün und Blau beobachtet. Die äussersten Linien im Rothen erscheinen namentlich sehr scharf bei Betrachtung der untergehenden Sonnenscheibe.

Betrachtet man gefärbte Flammen, so erkennt man, je nach der Intensität, auf 5 bis 10 Schritte Entfernung, die von Bunsen und Kirchhoff abgebildeten Spectren der Metalle.

Um auch optische Absorptionsuntersuchungen farbiger Gläser, pflanzlicher oder thierischer Gewebe bequem anstellen zu können, liess ich vor der Spalte zwei Messingklammern, ähnlich wie man sie an den Objecttischen der Mikroskope sieht, anbringen. Für Flüssigkeiten ist ein besonderer Halter bestimmt, in den ein parallelopipedisches Glaskästchen gestellt wird, so dass dieses mit seiner schmalen Seite die Spalte verdeckt. Der Halter aber wird vom Spectroskop selbst getragen.

Die Herren Herrmann und Studer besitzen ausgezeichnete Flintprismen, deren Zerstreuung derjenigen des Schwefelkohlenstoffs wenig nachgiebt.

Es ist nun begreiflich, dass durch Vorsetzung eines zweiten Flintprisma's und eines zweiten Crownprisma's (zur Correction der Ablenkung) man ohne weitere Aenderung ein doppelt so ausgedehntes Spectrum erhalten wird; in der That ist die Zahl der sichtbaren Fraunhofer'schen Li-

nien alsdann bedeutend grösser und die gewöhnlichen ste erheblich weiter auseinander.

Eine solche Verbesserung führt aber dreierlei Nachtl mit sich:

1) erhöht sich der Preis des Instrumentes mindes um die Hälfte bis zwei Drittel,

2) wird es um mindestens 5½ Cm. länger,

3) um ein Erhebliches schwerer,

und aus den beiden letzten Gründen weniger portativ.

Wem diese 3 Punkte nicht stören, der kann von obgenannten Mechanikern auch Handspectroskope mit Prismen beziehen.

Dass das Handspectroskop einer Scale entbehrt, achte ich als keinen Nachtheil für den geübten Spec analytiker, sie wäre ein purer Luxus, sobald nur *ein* streuungsprisma da ist, und übrigens hat man in der perposition der Spectren schon lange ein Mittel, hinreicl genau, etwaige neue Linien resp. neue Elemente zu kennen.

Es hat keine Schwierigkeit, mit meinem Handspe skop so entfernte Lichtpunkte, wie sie die Planeten l kur, Venus, Jupiter und die hellsten der Fixsterne dar len, anzuvisiren, dagegen habe ich mich überzeugen r sen, dass die Lichtintensität zu gering ist, um du Streifen wahrzunehmen, so sehr ich auch auf den As des Merkur- und Venusspectrums gespannt war; se das Spectrum des Vollmondes liess nur unklar einige wesentlichsten Fraunhofer'schen Linien erkenı Für solche Gestirnsbeobachtungen wird es nothwendig, Spectralapparat am Ocularende eines Aequatorialinstrun tes anzubringen.

Von Interesse wird es auch noch sein, mit ein solchen Handspectroskope die Erscheinung eines *Nordl tes* in seiner intensivsten Ausbildung zu betrachten; lässt sich alsdann die von mir ausgesprochene Ansicht rificiren: Das Nordlicht sei gewissermaassen ein vielfac und gemischtes Spectrum der elektrisch erglühenden G arten der Atmosphäre und die intensive Purpur

öchte nichts Anderm als dem erglühenden Wasserstoff-
ase zu verdanken sein. Vergleiche „Bund 1862, Nr. 352
- zur Nordlichterscheinung.“

XLVII.

Ueber optische Unterscheidung der Manganoxyd- und der Uebermangansäure-Verbindungen.

Von

Hoppe-Seyler.

Die Lösungen des schwefelsauren, vor Allen aber des
hosphorsauren Manganoxyds zeigen, besonders wenn sie
concentrirt sind, eine so schöne Purpurfärbung, dass man
ie dem Ansehen nach wohl mit Uebermangansäure-Verbin-
dungen verwechseln könnte. H. Rose, welcher zuerst die
Darstellung und das Verhalten des schönen phosphorsauren
Salzes beschrieben hat*), weist hierauf hin und glaubt auch
die purpurrothe Färbung der Flüssigkeit, welche man nach
Walter-Crum durch Kochen von Bleisuperoxyd mit einer
Probe einer Manganverbindung und Salpetersäure erhält,
nicht wie dieser angenommen hatte, von der Bildung von
Uebermangansäure, sondern von der des salpetersauren Manganoxyds herleiten zu müssen. Diese Angabe Rose's ist
seitdem in die meisten Lehrbücher aufgenommen worden.
Das optische Verhalten der nach W. Crum's Methode erhaltenen Flüssigkeit zeigt aber auf das Entschiedenste, dass
die Färbung von Uebermangansäure herrührt.

Bringt man eine nicht zu verdünnte Lösung von Uebermangansäure oder dem Kalisalz derselben in einem Glase
mit parallelen Wandungen in das Sonnenspectrum, so be-

---

*) *Pogg. Ann. Bd. 105, p. 289*, u. d. Journ. LXXVI, 115.

merkt man eine sehr kräftige Absorption des grünen
grüngelben Lichtes. Eben so zeigt es sich, wenn man
jener Verbindungen die Lösungen des phosphorsauren
ganoxyds in gleicher Weise untersucht. Verdünnt
aber die letztere Lösung allmählich mehr und mehr, s
schwindet allmählich die Dunkelheit in der Mitte des Spe
ohne dass bestimmte Absorptionsstreifen auftreten, wä
die Lösung des übermangansauren Kalis oder der Säure
Verdünnen mit Wasser fünf distincte Streifen auftreten
von denen (vom Roth ab gerechnet) der erste schwache
jenseits der Fraunhofer'schen Linie D, der z
dunkle in der Mitte zwischen C und b, der dritte g
falls sehr dunkle auf E bis b reichend, der vierte zwi
b und F und der fünfte schwächste auf F liegen.
Streifen treten besonders schön hervor, wenn man
Spectrum mit einem Papierschirme auffängt.

Das salzsaure und schwefelsaure Manganoxyd v
ten sich völlig ebenso wie das phosphorsaure Salz, n
ten bei ihnen neue Absorptionen in Blau und Violett

Die nach W. Crum's Verfahren dargestellte Fl
keit zeigt die 5 Absorptionsstreifen der Uebermangan
auf das Deutlichste. Ein salpetersaures Manganox
meines Wissens noch nicht dargestellt, dagegen wür
ohne Zweifel ebensowenig die fünf obigen Absorption
fen in Gelb und Grün haben als die übrigen Oxyd
nach allen Analogien die ich bei den Salzen verschie
Metalle als Kupfer, Chrom, Kobalt, Eisen, finde, wä
alle übermangansauren Salze dieselben zeigen werden

XLVIII.
Notizen.

1) Ueber eine neue Klasse chemischer Verbindungen.

Von J. Nicklès.

(Compt. rend. t. LVI, p. 388).

Bei Beschreibung der Butteressigsäure $C_6H_6O_4$ (s. d. J. XLI, p. 277) machte ich darauf aufmerksam, dass diese Säure mit Chlorblei eine eigenthümliche Verbindung bildet, welche man leicht erhält, wenn man Chlorbaryumlösung in eine mässig concentrirte Lösung von butteressigsaurem Blei giesst und das Ganze der Krystallisation überlässt. Es entstehen schöne quadratische Prismen, welche in Wasser löslich sind und Chlorblei, Chlorbaryum, Butteressigsäure und 2,59 p.C. Krystallwasser enthalten.

Nach Darstellung grösserer Mengen von Butteressigsäure auf synthetischem Wege habe ich dieses Salz näher untersucht. Die Gegenwart der Butteressigsäure giebt sich in den Salzen dadurch zu erkennen, dass kleine Stücken derselben vor dem Lösen auf Wasser rotiren, sowie durch die Bildung von Kakodylverbindungen, wenn man das Salz mit Kalihydrat und arseniger Säure erhitzt.

Das Salz ist eine Quadrupelverbindung von der Formel:

$$PbCl, BaCl + 3.(PbO, C_6H_5O_3, BaO, C_6H_5O_3, HO)$$

welche durch die analytischen Resultate bestätigt wird:

	Aeq.	Ber.	Gef.
Cl	35,5	5,80	6,01
Ba_2	137,0	22,33	33,35
Pb_2	207,0	33,82	33,87
C_{18}	108,0	17,64	17,45
$H_{16\frac{1}{2}}$	16,5	2,69	2,55
$O_{13\frac{1}{2}}$	108,0	17,64	16,77
	612,0	100,00	100,00

Die Krystalle sind Prismen mit quadratischer Basis ∞P modificirt durch $\infty P \infty$ und oP. Die Octaëderflächen P sind gegen oP unter 132°, gegen ∞P unter 138° geneigt.

Eine ähnliche Verbindung entsteht, wenn man in eine heiss concentrirte Lösung von Bleizucker festes Chlornatrium einträgt. Es scheidet sich zunächst Chlorblei ab, und beim Stehenlassen der durch fernern Kochsalzzusatz immer dichter werdenden Mutterlauge giebt diese neben Chlorblei durchscheinende Krusten, aus sehr bestimmten aber stark gestreiften Krystallen bestehend, die durch Wasser in Chlorblei und ein Quadrupelsalz zerlegt werden, das die Formel hat:

$$PbCl, NaCl, 2.(PbO, C_4H_3O_3) + NaO, C_4H_3O_3 + 2.HO.$$

Die Analyse gab:

	Aeq.	Ber.	Gef.
Cl_2	71	11,41	12,07
Na_2	46	7,39	8,43
Pb_3	310	46,83	50,19
C_{12}	72	11,57	11,20
H_{11}	11	1,76	1,79
O_{14}	112	18,04	16,32
	622	100,00	100,00

Die Krystalle sind abzuleiten von einem schiefen rhombischen Prisma $+\infty P$ von 118,5°, welches mit o P Winkel von 107 und 117° bildet. Die Brachydiagonalaxe ist durch $\breve{P}\infty$ modificirt, welches o P unter 117° schneidet.

Das Salz wird durch Wasser zersetzt, ist aber beim Erwärmen in seiner Mutterlauge löslich, ebenso in gesättigter Kochsalzlösung und scheidet sich beim Abdampfen aus dieser Lösung aufs Neue krystallinisch aus, ähnlich also wie die von mir d. J. LXXXIII, p. 259 beschriebenen Bromwismuth- und Bromantimonverbindungen.

Durch Säure wird das Salz sofort unter Abscheidung von Chlorblei zersetzt; durch einen Chlorstrom giebt seine Lösung dieselben Erscheinungen, welche Sobrero und Selmi beobachtet haben und wornach diese auf die Existenz einer Verbindung $PbCl_2$ geschlossen haben.

Versuche, das Blei durch andere Metalle wie, Mn, Cu etc. zu ersetzen, gaben negative Resultate.

Das Chlorblei ist in diesen Verbindungen viel löslicher als es im freien Zustande oder in Gegenwart von Chloralkalien ist, ein Umstand, der diesen Quadrupelverbindungen ein praktisches Interesse verleiht, besonders wenn man sich da-

man erinnert, dass Niépce neuerlich das Chlorblei zur Fixstation der heliochromischen Farben angewandt hat.

Carius hat ähnliche Verbindungen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 87) beschrieben. Nicklès führt an, dass er sich mit denselben schon seit 1846 beschäftigt und dass er die vorstehenden Angaben im Juli der *Acad. de Stanislas* mitgetheilt habe.

In Bezug hierauf bemerkt Carius (Compt. rend. t. LVI, p. 595) dass er zwar a. a. O. eine Verbindung $\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\Pb\end{matrix}\right.$ und ihre analogen Verbindungen mit Jod und Brom beschrieben habe, die sich in essigsaurem Bleioxyd löse und damit z. B. folgende Verbindung:

$$\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\Pb\end{matrix}\right. + \Theta_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3\Theta)_2\\Pb\end{matrix}\right.$$

bilde, dass aber dieselben nicht wie Nicklès glaubt, ähnlich den von ihm entdeckten und Quadrupelsalze genannten Verbindungen seien. Er glaubt vielmehr nach Nicklès analytischen Resultaten, derselbe habe es mit unreinen Gemengen zu thun gehabt. Nicklès (Compt. rend. t. LVI, p. 797) hat dem aber entschieden widersprochen.

---

2) Darstellung und Reinigung des Magnesium.

Sonstadt (Breslauer Gewerbeblatt 1863, No. 17) dampft die Lösung von Chlormagnesium mit Chlorkalium gemischt zur Trockne ein und schmilzt den Rückstand, wodurch man ein wasserfreies Doppelsalz erhält, welches bei der Reduction mit Natrium reichliche Mengen von Magnesium liefert. Die Reduction lässt sich in einem schmiedeeisernen Tiegel bewirken. Das reducirte Magnesium wird durch Destillation in einem schmiedeeisernen Apparate gereinigt, der mit Wasserstoffgas gefüllt ist. Auch Deville hat das Metall durch Destillation gereinigt. Im Rückstande der Destillation soll nach Sonstadt ein neues Metall enthalten sein, das in allen seinen Eigenschaften und Reactionen — bis auf eine — mit dem Eisen identisch ist. Der blaue Niederschlag mit Kaliumeisencyanür wird

nämlich durch Ammoniak nicht entfärbt, während diess beim Eisen geschieht. Das neue Metall wird vorläufig X genannt!

---

3) Talmi-Gold.

Unter diesem Namen kommt eine Metalllegirung vor, die sich durch ihre schöne hochgelbe Farbe und durch ihren dauerhaften Metallglanz auszeichnet. Sie wird namentlich zu Uhrketten verarbeitet, die man aus Paris bezieht. Nach einer von Sauerwein ausgeführten Analyse besteht die Legirung aus:

Kupfer	86,4
Zink	12,2
Zinn	1,1
Eisen	0,3

Das Eisen ist wohl zufällig. Die Legirung war übrigens schwach vergoldet.

(Monatsbl. des Hannöv. Gewerbevereins 1863, 7. 8.)

---

4) Einwirkung des Stickoxyds auf Zinn- und Titanchlorid.

Die Behauptung Kuhlmann's, dass Stickoxyd sich mit Zinnchlorid zu einer krystallinischen Verbindung vereinige, hat W. Hampe (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 43) nur dann bestätigt gefunden, wenn gleichzeitig Luft anwesend ist. Demnach musste die entstehende Verbindung auf Rechnung der salpetrigen oder salpetersauren salpetrigen Säure gesetzt werden.' Um diess zu erhärten, leitete der Verf. auf trocknes Zinnchlorid die aus schmelzendem Bleinitrat sich entwickelnden Dämpfe und erhielt unter heftiger Reaction einen festen gelben Stoff, der ein Gemenge zweier Verbindungen ist. Wird derselbe in einer Glasröhre erhitzt, so sublimirt die gelbe krystallinische Substanz ab und im Rückstand bleibt weisses Zinnoxyd.

Die gelbe Verbindung zersetzt sich an der Luft und

im Wasser sogleich unter Entwickelung von Stickoxyd und besteht aus $3.SnCl_2 + 2.NO_2Cl$. Sie entsteht daher so:

$$4.SnCl_2 + 2\dddot{N} = 3.SnCl_2 + 2.NO_2Cl + \ddot{S}n.$$

Auf analoge Weise bildet sich aus dem wasserfreien Titanchlorid eine in Combinationen des Würfels mit dem Oktaëder sublimirbare Verbindung $3.TiCl_2 + 2.NO_2Cl$.

---

5) Ueber die Mineralien Dysodil und Albertit

giebt A. H. Church (Chem. News, Sept. 6, 182) folgende Notizen: In dem *Tasmanian Court* der internationalen Ausstellung zu London sah man mehrere grössere Massen eines nicht sehr anziehenden Minerals unter dem Namen Dysodil ausgestellt. Auch in dem *Museum of Practical Geology* befindet sich ein grosser Block dieses Minerals; die Probe wird hier als „Brennstoff von den Bänken des Flusses Mersey, Nordseite von Tasmania“ bezeichnet.

Das Mineral erscheint äusserlich eher als nicht bituminöser Schiefer von graubrauner Farbe, wie als irgend eine Art Brennstoff; doch brennt es in eine Flamme gehalten ohne Schwierigkeit, giebt jedoch einen sehr widerlichen Geruch von sich. Man wendet es an seinem Fundort statt Kohle an. Das Lager des Minerals ist von beträchtlicher Dicke.

Dieses seltsame Mineral besitzt nicht sehr gleichförmige Zusammensetzung; unter der Lupe geprüft erscheint die verbrennliche Substanz des Dysodils durch die Substanz eines grünen Schiefers zerstreut und zwar in Form kleiner flacher Tropfen von braungelber Farbe, welche mit einigen radialen Erhöhungen bedeckt sind. Diese scheibenartigen Tropfen verbrennlicher Substanz sind fast vollständig, wenn nicht ganz unlöslich in Aether, Alkohol und Benzol; sie erfordern eine hohe Temperatur zum Schmelzen und enthalten ein wenig Sauerstoff, obgleich sie fast ganz aus Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss von 1 : 2 bestehen.

Die Analyse des Dysodils ergiebt:

Kohlenstoff und Wasserstoff	36,51
Wasser, als Verlust bei 200°	2,30
Asche, hauptsächlich Thonerdesilicat, Eisen, Kalkerde Natron u. s. w.	61,19
	100,00

Unter dem Namen Albert Coal oder Albertit ist in dem *New Brunswick Court* eine schön glänzende und intensiv schwarze Substanz ausgestellt. Der Fundort ist Hilsborough, Albert County, N. B. Der Albertit hat im Allgemeinen das Aussehen einer vorzüglichen Kannelkohle. Sein pechschwarzes Pulver, in offenem Gefäss erhitzt, schmilzt theilweise und giebt dann beständig eine grosse Menge brennbaren Gases ab, bis eine leichte, voluminöse Kohle zurückbleibt. Diese zurückbleibende Kohle ist fast reiner Kohlenstoff und enthält nur eine Spur von Asche: 1,55 Grm. liessen 0,001 Asche. Unter den flüchtigen Constituenten des Albertit sind kaum bestimmbare Spuren von Stickstoff und Schwefel enthalten. Man hat aus dem Albertit durch trockne Destillation ein Oel gewonnen, was wie aus dem Fehlen von Stickstoff und Schwefel als Bestandtheile der Kohle zu vermuthen war, fast ganz ohne unangenehmen Geruch ist und sich sehr gut zur Speisung von Lampen eignet, indem das Oel keinen explosiven und entzündbaren Dampf bildet und ein glänzend weisses Licht liefert. Bei einer fractionirten Destillation begann das Oel erst bei 170° C. zu sieden; bei 270° C. war nur die Hälfte übergegangen, $\frac{1}{7}$ blieb in der Retorte zurück, als die Temperatur bis zum Siedepunkt des Quecksilbers gesteigert wurde. Dieser feste Rückstand zeigte beim Erkalten keine Spur von Krystallen.

---

6) Bestimmung des Stickstoffs im Kohleneisen.

Unter den verschiedenen Methoden, welche bis jetzt für die Ermittelung des Stickstoffs im kohlehaltigen Eisen vorgeschlagen sind, hält Ullgren (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIV, 70) die Eliminirung desselben als Gas für die zuverlässigste. Zu diesem Zwecke müsste das fragliche Eisen einer Verbrennung unterworfen werden, was indess

bekanntlich unübersteigliche Schwierigkeiten darbietet. Der Verf. hat daher ein Verfahren angewendet, welches den einen Theil des Stickstoffs zwar leicht durch die Verbrennungsanalyse als Gas zu bestimmen gestattet, den andern Theil aber nur in der Form von Ammoniak. Als Gas lässt sich der in dem kohligen Rückstand nach Auflösen des Eisens in Säuren oder Kupferchlorid verbleibende Stickstoff bestimmen, ein anderer Theil desselben geht aber bei dieser Operation in Gestalt von Ammoniaksalz in Lösung. Es ist nun nicht zweckmässig, das Eisen in Salzsäure zu lösen, weil hierbei, wie der Verf. beobachtete, ein Theil des Ammoniaks mit den Gasen aus der Flüssigkeit davon geführt wird, man müsste also noch besondere Verdichtungsgefässe für die Auffangung desselben vorschlagen. Bei der Behandlung mit Kupferchlorid verbleibt alles entstehende Ammoniak in der Lösung und deshalb wählt der Verf. diese Methode zur Auflösung des Kohleneisens. Es wird das neben dem Eisen- und Kupfersalz in Lösung befindliche Ammoniak mittelst Kalkhydrats abdestillirt und in titrirter Säure aufgefangen. Die bei der Behandlung mit Kupferchlorid restirende kohlige Masse wird der Verbrennung unterworfen und das Stickstoffgas gemessen. Diess geschieht in einer etwa 30 Cm. langen Röhre, welche im hintern geschlossenen Theile Magnesit oder Natronbicarbonat, darauf die mit dem 40fachen Gewicht schwefelsauren Quecksilberoxyds gemengte Kohle, dann eine 2 Zoll lange Schicht von mit dem Quecksilbersalz getränkten Bimssteinstücken, endlich eine Schicht Bimssteinstücke enthält, die mit einer concentrirten Lösung 2fach chromsauren Kalis imprägnirt und getrocknet sind. Letzteres dient zur Fixirung der schwefligen Säure. In die mit Quecksilber gefüllte Messröhre, welcher der Verf. eine eigenthümliche Form gegeben, indem er sie nahezu in der Mitte zu einer Kugel von etwa 40 C.C. Inhalt ausgeblasen hat, treten die Gase: Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff ein und die beiden ersteren werden durch das in der Röhre befindliche Kalihydrat und Gerbsäurelösung absorbirt.

Die Verbrennung geschieht so, dass nach Austreibung der *Luft mittelst des* erhitzten Carbonats zuerst die mit

Quecksilbersulfat getränkte Bimssteinschicht, dann das Gemenge der Kohle erhitzt wird.

---

7) Ueber die Jodstärkereaction.

Durch eine Reihe Versuche hat Dr. F. Goppelsröder (Pogg. Ann. CXIX, 57) festgestellt, dass die Reaction der Stärke auf Jod viele anscheinend indifferente Verbindungen theils verzögern, theils verhindern.

Der Verf. experimentirte mit gleichen Volumen destillirten Wassers und der Lösung des die Reaction maskirenden Stoffs, fügte zu beiden gleiche Vol. Stärkekleister, Jodkaliumlösung und verdünnte Schwefelsäure und schliesslich gleiche Vol. einer sehr verdünnten Auflösung von salpetrigsaurem Kali oder Ammoniak. Sobald letzteres geschehen, wurde die Zeit bis zum Beginn der Jod-Reaction in beiden Flüssigkeiten, dann die Zeit, bei welcher die Bläuung in beiden gleich stark war, beobachtet.

Hierbei stellte sich heraus, dass die Bläuung bei Anwesenheit der schwefelsauren Alkalien merklich später eintrat, dass Bittersalz einen mehr röthlichen Ton verursachte und Kalialaun bei einer Stärke von 47,5 Grm. in 400 C.C. Wasser gar keine Bläuung mehr erlitt, sondern nur röthliche Färbung, aber in verdünnteren Lösungen violettblau wurde.

---

8) Neues Reagenspapier für alkalische Flüssigkeiten und Nitrite.

Die Abkochung der Malvenblumen (*Malva arbor.*) mit destillirtem Wasser enthält einen schmutzig violettrothen Farbstoff, der nach Dr. F. Goppelsröder (Pogg. Ann. CXIX, 64) ein schätzbares Reagens für alkalische Flüssigkeiten und salpetrigsaure Salze ist. Der mit destillirtem Wasser erhaltene Auszug hat eine schmutzigviolettrothe Farbe und das damit imprägnirte Papier ist aschfarbig-rosa, Letzterer mit Säuren versetzt, wird carmoisinroth und das

damit getränkte Papier rosa. Letzteres ist besonders empfindlich gegen alkalische Lösungen und gegen Nitrite. Hängt man es z. B. in Brunnenwasser, welches nur wenig kohlensauren Kalk enthält, so färbt es sich sehr schnell blauviolett, nach längerer Zeit dann grün. Dieses letztere geschieht auch mit dem aschfarbig-rosa Papier. Wenn die Gewässer organische Substanzen enthalten, dann wird das Malvenblumenpapier entfärbt und dasselbe geschieht auch mit dem rothen Lakmuspapier. Die Empfindlichkeit des neuen Reagens ist viel grösser als die des Lakmus- und Curcumafarbstoffs; in bewohnten Räumen, in denen die beiden letztern unverändert bleiben, färbt sich Malvenpapier bläulich violett.

Auch in salpetrigsauren Salzen färbt sich das Malvenpapier schneller violett, als der Jodkaliumkleister reagirt, und der Verf. hat dadurch festgestellt, dass in jedem destillirten Wasser salpetrigsaure Salze enthalten sind. Nicht blos wenn die salpetrigsauren Salze alkalisch sind, sondern selbst in sauren Lösungen tritt die violette Färbung des Malvenpapiers ein. Wenn man z. B. Regenwasser mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass darin blaues Lakmuspapier violett wird, so wird es auch das Malvenpapier, wenn aber die Säure stark vorwaltet, dann wird auch das Malvenpapier roth.

In den thierischen und pflanzlichen Säften färbt sich das Malvenpapier durchschnittlich violettblau, selbst wenn sie mit Schwefelsäure angesäuert blaues Lakmuspapier rötheten, oder wenn sie dieses von Haus aus thaten, wie z. B. der Saft der Zwiebeln und der Runkelrüben.

---

9) Ueber den Phenyläther.

Die Zersetzung des bei der Destillation des benzoësauren Kupferoxyds enstehenden flüssigen Nebenproducts durch Schwefelsäure lieferte bekanntlich (s. d. Journ. LXII, 203) eine gepaarte Schwefelsäure und einen festen Kohlenwasserstoff, für dessen Zusammensetzung List u. Limpricht die Formel $C_{12}H_4$ gaben, die aber schon Gerhardt in

schwefelsäure nur durch 1 At. Wasserstoff, was bekanntlich durch die Analyse nur schwer zu entscheiden ist. Sie ist neben dem Phenyl und der aus diesem sich bildenden Sulfosäure das einzige Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenyläther; denn die in den Mutterlaugen des Barytsalzes vorhandene kleine Menge Benzoësäure rührt von einer Verunreinigung des ursprünglichen Destillationsproducts an benzoësaurem Phenyloxyd her.

---

10) Ueber Propylverbindungen.

Den durch Zersetzung des oxalsauren Propyläthers durch Ammoniak darstellbaren Propylalkohol hat N. Erlenmeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 305) durch Einwirkung feuchten Silberoxyds auf Propyljodür zu gewinnen versucht und das Resultat erhalten, dass sich dabei Propyläther und Propylen neben Propylalkohol bilden.

Es wurden gleiche Aeq. Silberoxyd und Propyljodür im Wasserbade so lange erhitzt, bis das im aufrecht stehenden Kühler Verdichtete nicht in Tropfen, sondern in Streifen herabfloss. Das während der Operation entweichende Gas wurde in einem grossen Ballon aufgefangen und mit Bromgas behandelt. Hierbei entstand ein schweres Bromür, welches bei 140° zu sieden begann und roh (blos von überschüssigem Brom befreit) 15,52 p.C. Kohlenstoff und 2,2 p.C. Wasserstoff enthielt. Diese Zahlen liegen in der Mitte zwischen dem Aethylen- und Propylenbromür; da ausserdem bei Behandlung des C_6H_6 mit Brom oft mehr $C_6H_5Br_3$ als $C_6H_6Br_2$ entsteht, so hält der Verf. es ausser Zweifel, dass obiges Gas Propylen war.

Der Kolbeninhalt von der Digestion des Propyljodürs mit Silberoxyd enthielt über dem Jodsilber zwei Schichten Flüssigkeit und wurde nach Zusatz von Wasser bei 100° destillirt. Das Destillat in der Vorlage bestand aus einer obern leichtbeweglichen, nach Pfeffermünzöl riechenden Schicht und einer schwereren unteren, die sich mit Wasser trübte und noch mehr von der erstern lieferte. Die leichtere Schicht, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium

getrocknet, ging bei der Destillation zwischen 60° und 62° über und wies sich als Propyläther aus: $C_{12}H_{14}O_2$. Die untere Schicht war ein eigenthümliches Hydrat des Propylalkohols $C_{12}H_{18}O_6 = 2(C_6H_8O_2) + 2\dot{H}$, welches selbst der entwässernden Wirkung des kohlensauren Kalis und wasserfreien Kupfervitriols widerstand, bei 80° überdestillirte und in der Analyse das Missverständniss erregte, als ob es Aethylalkohol wäre. Erst nach längerer Behandlung mit wasserfreiem Kupfervitriol, stieg der Siedepunkt auf 82°, doch zeigte die Analyse immer noch beinahe 5 p.C. zu wenig Kohlenstoff, so dass schliesslich die Darstellung eines Jodürs mit 89° Siedepunkt und dem spec. Gew. 1,714 bei 16° aus demselben die Zweifel über die Identität mit Propylalkohol lösen musste. Berthelot's Propylalkohol aus Propylen dargestellt, kocht bei 81—82° und scheint mit dem des Verf. identisch, beide mit dem Chancel's nur isomer zu sein. Als der Verf. seinen Propylalkohol mit der dem Wassergehalt desselben entsprechenden Menge Natrium destillirte, ging er bei 85,5° über, das Destillat aber, nach 4 Wochen untersucht, hatte die Zusammensetzung des Aethylalkohols.

---

11) Ueber die Erucasäure.

Die noch zweifelhafte Stellung der Erucasäure im System hat R. Otto (Ann. d. Chem. CXXVII, 182), durch einige Versuche festzustellen unternommen.

Bekanntlich hat Websky (s. dies. Journ. LVIII, 461), an seiner Brassiasäure, die Städeler (ib. LXI, 375) für Erucasäure erklärte, die Beobachtung gemacht, dass sie mit salpetriger Säure in eine isomere Modification übergehe und daraus geschlossen, dass sie der Oelsäure homolog sei, demnach die Zusammensetzung $C_{44}H_{42}O_4$ besitzen möge.

Diese Formel, welche auch mit Websky's Analysen wohl vereinbar ist, hat Otto durch Analysen der aus dem Oel von Sem. Eruc. dargestellten fetten Säure in Uebereinstimmung mit den ältern Untersuchungen St. Darby's bestätigt, sowohl durch Analysen der freien Säure als auch

ihres Barytsalzes. Dagegen ist es ihm nicht gelungen, durch salpetrige Säure eine isomere Modification der Säure herbeizuführen, vielmehr bleibt deren Schmelzpunkt 34° unverändert. Es bleibt demnach unentschieden, wie die Beobachtung Websky's über diesen Punkt mit der des Verfs. in Einklang zu bringen sei.

Wäre die Erucasäure ein Glied der Oelsäurereihe, so müsste man erwarten, dass sie beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in Essigsäure und Arachinsäure zerfiele, die letztern beiden Verbindungen konnte aber der Verf. im Rückstande nicht nachweisen.

---

12) Bleisalze organischer Säuren.

In der Absicht, die durch Metalle im äussersten Falle ersetzbaren Atome Wasserstoff in organischen Säuren zu ermitteln, hat R. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 175) in derselben Weise wie Krug (Zeitschr. f. gesammte Naturwiss. 1861) Bleisalze mehrerer Säuren dargestellt, indem er überschüssigen Bleiessig mit der nahezu neutralisirten Säure längere Zeit kochte und den Niederschlag mit ausgekochtem Wasser decantirend auswusch. Das Resultat seiner Versuche stimmt mit dem Krug's überein.

Die *Aepfelsäure*, deren Constitution der Verf. wahrscheinlich als $\left.\begin{matrix}C_8H_3O_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ ansieht, liefert ein Bleisalz von der Zusammensetzung $C_8H_2Pb_4O_{10} + 2\dot{H}$ (bei 100°). Es ist amorph, leicht in Salpetersäure, schwer in Essigsäure löslich.

Die *Maleinsäure* gab ein krystallinisches Salz, welches bei 100° wasserfrei ist und aus $C_8H_2Pb_2O_8 + 2\dot{P}b$ besteht.

Die *Fumarsäure* gab ein amorphes Salz $C_8H_2Pb_2O_8 + 2\dot{P}b$, welches bei 100° noch 2 $\dot{H}$ enthält und dieses bei 150° verliert.

Die *Citronensäure* bildet ein amorphes in Salpetersäure und Essigsäure lösliches Salz $C_{12}H_4Pb_4O_{14}$, welches bei 100° 2 $\dot{H}$ enthält, bei 200° wasserfrei ist und dann nach Behand-

getrocknet, ging bei der Destillation
über und wies sich als Propyläther
untere Schicht war ein eigenthümlich
alkohols $C_{12}H_{18}O_6 = 2(C_6H_8O_2) +$
entwässernden Wirkung des ko
serfreien Kupfervitriols widers
und in der Analyse das Mis
Aethylalkohol wäre. Erst
wasserfreiem Kupfervitri
doch zeigte die Analy
nig Kohlenstoff, so ... m kryst
Jodürs mit 89° Sie ... b, leicht in
aus demselben
alkohol lösen
pylen darge ... gab kein basisc
des Ver ... Verbindung von mesa
zu sein. ... oxyd.
Wass
still
W

13) Ueber die Glykol

Die schon von Würtz und K
..., es scheine zwei isomere
... hat E. Drechsel (Ann. d. Chem
... der experimentellen Prüfung un
... den Resultaten seiner Versuche in
... gefunden zu haben.

Er stellte die Glykolsäure nach
... aus 500 Th. Weingeist von 10
... säure von 1,33 spec. Gew. dar,
von glykolsaurem, glyoxylsaurem Ka
den beiden letztern durch Kochen mi
allen Kalk und band die Glykolsäure
wässrige Lösung nahezu vollständig
setzt wurde. Schliesslich zog er di
eingedampfte Masse mit Aether aus,
zur Trockne, löste nochmals in Aethe
einem. Dabei schieden sich regelmässi
Glykolsäure von der Zusammensetzung

felsäure getrocknet) ab. Ihre Eigenschaften waren folgende: stark saurer Geschmack, Schmelzpunkt 78—79° C., leichte Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether. An trockner Luft beständig, in feuchter zerfliesslich, liefert die zerflossene Masse an trockner Luft wieder Krystalle.

Die Krystallisirbarkeit aber ausnehmend grosse Zerfliesslichkeit besitzen unter den auf verschiedenen Wegen dargestellten Glykolsäuren folgende: die aus der Tartronsäure (s. dies. Journ. LXII, 57), aus dem Glykol (Würtz), aus der Monochloressigsäure (s. dies. Journ. LXXIV, 183) und aus der Oxalsäure (Schulze, chem. Centralbl. 1862). Als Syrup wurde sie erhalten von Socoloff und Strecker aus der Hippursäure und von Cloëz aus den Mutterlaugen des Knallquecksilbers.

Erhitzt man die Glykolsäure über 100° C. so siedet sie, die Temperatur steigt, es geht wässrige Säure über und bei 150° eine ölige Flüssigkeit, die an der Luft allmählich zu zerfliesslichen Krystallen erstarrt. Schmilzt man die Glykolsäure längere Zeit im Wasserbade, so verwandelt sie sich in einen nicht mehr krystallisirenden Syrup, der sich mit Wasser kaum mischt und an Aether nur wenig abgiebt. Es scheint derselbe ein Gemisch von Glykolsäurehydrat und -Anhydrid zu sein, denn in kochendem Wasser löst er sich und giebt dann mit Metalloxyden dieselben Salze wie die krystallisirte Säure.

Das *Zinksalz* enthält 2 At. Wasser $\dot{Z}nC_4H_3O_5 + 2\dot{H}$, die bei 130° weggehen.

Das *Bleisalz* der krystallisirten Säure bildet monoklinische Prismen, das der syrupsartigen nicht genau bestimmbare Prismen; das erstere löst sich in 33,1, das zweite in 35,9 Th. Wasser von 15° C.

In den *Silbersalzen* scheint eine Abweichung darin zu liegen, dass das der syrupartigen Säure sehr leicht zersetzbar ist, während das der krystallisirten Säure $\dot{A}gC_4H_3O_5 + \dot{H}$ leicht und gut krystallisirt.

Mit Ausnahme der letzten Differenz ist also die Annahme zweier isomeren Glykolsäuren nur auf die Krystallisirbarkeit und Nichtkrystallisirbarkeit der freien Säuren

von verschiedener Darstellungsweise gegründet. Ob dieser Umstand ein zureichendes Motiv für jene Annahme darbietet? Kolbe glaubt sich aus theoretischen Gründen dazu berechtigt, für deren Kenntnissnahme und Würdigung wir auf die betreffende Mittheilung (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 159) verweisen.

---

14) Ueber Hipparaffin und Hipparin.

Die Zersetzung der Hippursäure durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure lieferte J. Maier (Ann. d. Chem. und Pharm. CXXVII, 161) neben dem von Schwarz zuerst beschriebenen Hipparaffin ein anderes Zersetzungsproduct, welches der Verf. *Hipparin* nennt.

Wenn das Product der Einwirkung nach dem Auswaschen mit Wasser durch Alkohol extrahirt, die weingeistige Lösung verdunstet und die beigemengte Benzoësäure und Hippursäure mit Sodalösung entfernt wird, so zieht kochendes Wasser unter Hinterlassung des Hipparaffins das Hipparin aus und dieses scheidet sich beim Erkalten in grossen seideglänzenden weissen Nadeln aus. Es schmilzt bei 45,7° C., erstarrt bei 20°, brennt leuchtend, löst sich in Weingeist, Aether und kochendem Wasser leicht und besteht aus $C_{16}H_9NO_4$.

Das Hipparaffin hat der Verf. ebenfalls untersucht, er fügt aber zu den von Schwarz angegebenen Eigenschaften nichts Neues hinzu.

Die Reihe der intermediären Zersetzungsproducte aus der Hippursäure, ehe sie in Benzoësäure verwandelt wird, sind nun folgende:

$C_{18}H_9NO_6$ Hippursäure
$C_{16}H_1NO_4$ Hipparin
$C_{16}H_7NO_2$ Hipparaffin
$C_{49}H_7NO_2$ Benzamid
$C_{14}H_6O_4$ Benzoësäure.

XLIX.
Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins.

Von

Dr. O. Lindenmeyer.

(Auszug aus d. Inaugural-Dissertation d. Verf. Tübingen, Aug. 1863.)

Das Cholesterin hat trotz der Leichtigkeit, mit welcher es in völlig reinem Zustande gewonnen werden kann, viele Schwierigkeiten hinsichtlich seiner Bildungs- und Zersetzungsweise im thierischen Körper, sowie hauptsächlich seiner chemischen Constitution geboten.

Sein Vorkommen ist ein ausserordentlich verbreitetes, da es abgesehen von den Steinen, welche sich so häufig in der menschlichen Gallenblase vorfinden, auch als constanter Bestandtheil der Galle des Menschen und aller Thiere, des Blutes, des Nervenmarkes, der Transsudate, des Eiters und des Eidotters bekannt ist. In älteren Transsudatansammlungen in verschiedenen Körperhöhlen findet es sich in krystallisirtem Zustande in den Flüssigkeiten schwimmend und oft so reichlich, dass die ganze Masse einen Brei darstellt. Ebenso tritt es im Smegma und den Balggeschwülsten der Haut und in den Residuen alter Exsudate und verfetteter Gewebe, käsiger Tuberkelmasse auf, besonders deutlich erkennbar bei gewissen Linsenstaaren in der Substanz der Linse selbst. — Die Fette des Fettgewebes enthalten dagegen kaum Spuren davon im normalen Zustande, wie man sich durch die Untersuchung dieser Fette im Polarisationsapparat überzeugen kann; während es andererseits in allen Fällen die Amyloidensubstanzen begleitet, soweit diese in der Beziehung Gegenstand der Untersuchung waren.

Ueber die Bildung des Cholesterins ist etwas Sicheres nicht ermittelt, doch spricht das stete Vorkommen desselben in eiweissreichen Flüssigkeiten, sowie sein constantes Auftreten in der Galle mit aller Bestimmtheit für die Entstehung des Cholesterins aus Eiweisstoffen. Man findet gerade

diejenigen alten Flüssigkeitsansammlungen, die als Hydrocele oder Ovarialcysten mit einer dichten Bindegewebskapsel oder gar Knochenkapsel umgeben, durch die spärlichen Capillaren in den Wandungen dieser Säcke nur einen minimalen Austausch mit dem Blut haben konnten, besonders reich an Cholesterin, und es ist um so weniger daran zu denken, dass das hier abgelagerte Cholesterin von aussen hereingekommen sei, als man die Möglichkeit einer Diffusion dieses Körpers überhaupt noch gar nicht nachgewiesen hat, im Gegentheil das mit der Galle in den Darm gelangte Cholesterin wenigstens grossentheils entleert und nicht wieder aufgenommen wird.

Wie nahe die Bildung des Cholesterins mit bestimmten Zersetzungen der Eiweisskörper im Zusammenhange stehen muss, wird sehr deutlich wieder durch die neueren Entdeckungen Beneke's*) erwiesen, welche das früher den Thieren allein vindicirte Cholesterin auch als Bestandtheil verschiedener Samen als Erbsen, Bohnen, Mandeln etc. kennen lehrten. Auch hier finden wir also das Cholesterin in Begleitung grosser Quantitäten von Eiweisstoffen. Auch das constante Vorkommen des Cholesterins in der Galle bei reiner Fleischnahrung lässt eine andere Erklärung nicht wohl zu. — So sicher es aber auch zu sein scheint, dass das Cholesterin seinen Ursprung aus den Eiweisstoffen herleitet, so lässt sich doch über die Art und Weise dieses Processes noch keine Andeutung finden, schliesslich ist auch seine Bildung eine sehr langsame. — Wenn auch Beneke's Behauptung, dass das Cholesterin sich stets in Begleitung des Myelins finde, nicht in allen Fällen zutrifft (in Excrementen findet sich kein, in Transsudaten, in Kropf- und Ovarialcysten höchstens Spuren von Myelin), so erscheint doch das häufige gemeinsame Auftreten beider nicht ohne Bedeutung, und es wäre immerhin möglich, dass das Cholesterin aus diesem Körper sich bildete.

Ich stellte eine grössere Quantität von Cholesterin aus

*) Beneke, Studien über das Vorkommen, die Verbreitung und ction von Gallenbestandtheilen in den thierischen und pflanzrganismen. Giessen 1862.

Gallensteinen dar, nach der allgemein angewandten Methode: durch Auskochen der gepulverten mit Wasser wiederholt gewaschenen Gallensteine mit Alkohol, Abfiltriren und Auspressen des beim Erkalten ausgeschiedenen Cholesterins, nochmaliges Kochen mit ätzkalihaltigem Alkohol und Auswaschen nach dem Erkalten mit Alkohol und Wasser.

Hinsichtlich der Lösungsverhältnisse wurde nur das Verhalten zu Chloroform untersucht. Es zeigte sich, dass 1 Theil Cholesterin in 6,650 Th. Chloroform bei +20° C. löslich ist.

Wie Prof. Hoppe es beschrieben, zeigt das Cholesterin eine nicht unbedeutende linksseitige Circumpolarisation. Eine neue Bestimmung nach der Broch'schen Methode ergab bei einer 10 Grm. Cholesterin in 100 C.C. Lösung (in Steinöl) und bei einer zweiten von 7,941 Grm. in 100 C.C. Lösung (in Aether) folgende spec. Drehungen für die einzelnen Fraunhofer'schen Linien:

B.	C.	D.	E.	b.	F.	G.
20,63°	25,54°	31,59°	39,91°	41,92°	48,65°	62,37°.

Da die specifische Drehung des Cholesterins nicht abhängig von Temperatur und Concentration ist, so hat dieselbe besondere Wichtigkeit für den Nachweis und die quantitative Bestimmung dieses Körpers in Gemengen, aus denen seine völlige und quantitative Isolirung bis jetzt noch geradezu zu den Unmöglichkeiten gehört hat. So gelingt es im Leberthran, im Mandelöl, sowie in verschiedenen anderen Flüssigkeiten das Cholesterin schnell zu bestimmen; und es kann diess zugleich zur Unterscheidung dieser Oele von anderen, als Mohnöl, Sesamöl, Olivenöl, Rapsöl etc., benutzt werden, da diese keine Linksdrehung zeigen.

Die Circumpolarisation sollte nun auch benutzt werden, um zu prüfen, ob bei der Ausbildung der Samen eine Zunahme des Cholesterins in denselben sich zeige. Es wurden zu diesem Zweck die noch grünen unreifen und ebenso die reifen Erbsen derselben Varietät und auf demselben Acker gewachsen, in der Weise verglichen, dass dieselben gezählt, gewogen und zerstossen mit ätherhaltigem Alkohol mehrmals *ausgezogen, ausgepresst,* die Extracte abgedampft

und der Rückstand mit Aether und Wasser behandelt wurde. Der abgehobene Aetherauszug wurde mit Thierkohle möglichst entfärbt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in wenig ätherhaltigem Alkohol gelöst und im Ventzke'schen Saccharometer geprüft. — Trotz ihres Chlorophyllgehalts entfärbten sich die Auszüge der unreifen Erbsen leichter, als die der reifen, welche einen gelben Farbstoff durchaus nicht an die Kohle abtreten wollten. Die Untersuchung ergab das unerwartete Resultat, dass alle Flüssigkeiten nicht unbedeutende Rechtsdrehung zeigten, durch die Anwesenheit einer Substanz, die noch gänzlich räthselhaft ist. Es musste wegen dieses unerwarteten Hindernisses ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Die Flüssigkeiten wurden mit alkoholischer Kalilauge etwa $\frac{3}{4}$ Stunden im Kochen erhalten, dann der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit mehreren Portionen Aether zusammengeschüttelt. Nachdem der Aether abgegossen war, hinterliess er beim Abdestilliren das Cholesterin nur mit geringen Mengen eines gelben Farbstoffs verunreinigt. Durch Abwaschen mit kleinen Mengen kalten Alkohols kann nöthigenfalls diese Beimengung leicht entfernt und das rein hinterbleibende Cholesterin getrocknet und gewogen werden.

Dasselbe zeigte im Soleil-Ventzke'schen Apparat eine Drehung, welche eine specifische Drehung

$$(\alpha)j = -32{,}5^0$$

berechnen lässt.

Diese specifische Drehung stimmt also so nahe mit der für gelbes Licht bei dem aus Gallensteinen gewonnenen Cholesterin überein, dass sie einen weiteren nicht unwichtigen Beitrag zur Bestimmung der Identität des aus thierischen Substanzen und des aus Erbsen gewonnenen Körpers liefert.

Die Untersuchungen waren mit 2 verschiedenen Sorten von Erbsen angestellt und von jeder Sorte eine der Menge von 2500 Grm. nahestehende Quantität von reifen und eben so viele unreife verwendet worden.

Es zeigten dabei

	von der ersten Sorte:		von der zweiten Sorte:	
	die Unreifen.	die Reifen.	die Unreifen.	die Reifen.
Wasser	62 p.C.	10,52 p.C.	63,36 p.C.	15,85 p.C.
Feste Substanz	38 „	89,48 „	36,64 „	84,15 „

Es fand somit in der zweiten Hälfte der Reifezeit eine Vermehrung statt, die für die feste Substanz der Erbse überhaupt betrug:

Bei der ersten Sorte:	Bei der zweiten Sorte:
51,48 p.C.	20,51 p.C.

Der Gehalt dieser festen Snbstanz von Cholesterin betrug:

Erste Sorte:		Zweite Sorte:	
Bei den Unreifen.	Bei den Reifen.	Bei den Unreifen.	Bei den Reifen.
0,026	0,051	0,024	0,059

Es betrug somit die Vermehrung des Cholesterins während der Periode des Reifens:

Erste Sorte:	Zweite Sorte:
0,025 p.C.	0,035 p.C.

Noch anschaulicher werden diese Verhältnisse, wenn man sie auf die einzelne Erbse oder der Kürze der Zahlen wegen auf 1000 Stück berechnet.

Für 1000 Stück Erbsen beträgt das Durchschnittsgewicht:

	Erster Sorte:		Zweiter Sorte:	
	Unreife.	Reife.	Unreife.	Reife.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
der festen Substanzen	190	255	289,5	341
des Cholesterins	0,051	0,133	0,075	0,200

Es ergiebt sich also aus diesen Untersuchungen, dass die Bildung des Cholesterins in einer früheren Periode der Ausbildung des Samens beginnend, erst in der Nähe der Reife ihre Höhe erreicht; und zwar ergiebt sich aus letzteren Werthen die ausserordentliche Zunahme des Cholesterins, welche beim Reifen in der ersten Sorte $\frac{2}{3}$ des ganzen Cholesteringehalts, bei der zweiten $\frac{5}{8}$ desselben entstehen liess, während die Zunahme der übrigen festen Substanzen in einer *bei weitem geringeren* Höhe blieb. — Was nun noch die *Methode der Untersuchung* betrifft, so stellt es sich

heraus, dass wegen des erwähnten rechtsdrehenden Körpers die Circumpolarisation hier vorerst noch nicht anwendbar ist. Ebensowenig ist aber auch Beneke's Methode zu empfehlen *).

Nach den bei meiner Arbeit gemachten Erfahrungen dürfte Folgendes wohl die sicherste Art der Untersuchung abgeben:

Die Samen werden fein zerstossen mit Alkohol, dem ein Viertel seines Volums Aether beigemischt ist, 48 Stunden macerirt, hierauf ausgepresst und abermals mit Alkohol, der ein Achtel seines Volums Aether enthält, 24 Stunden lang extrahirt und abgepresst. Letztere Extraction wird nach Befinden noch einige Male wiederholt und die vereinigten Auszüge abdestillirt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und mit wiederholt erneuerten Portionen Aether geschüttelt und abgegossen. Die so erhaltene ätherische Lösung wird jetzt abdestillirt, der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge eine Stunde lang gekocht und hierauf zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und wiederholt mit Aether zusammengeschüttelt. Die klar abgezogenen ätherischen Lösungen hinterlassen nun das Cholesterin beim Abdestilliren des Aethers mit einer geringen Beimengung eines gelben Farbstoffes, der durch Waschen mit schwachem Alkohol leicht entfernt wird.

Natriumcholesterylat.

Obwohl durch die ausgezeichnete Untersuchung Chevreul's**) die Zusammensetzung des Cholesterins und seine wichtigsten Eigenschaften bereits seit langer Zeit ermittelt waren, blieb doch die Constitution desselben völlig räthselhaft, bis zuerst von Gerhardt***) die Ansicht ausgesprochen wurde, das Cholesterin möge ein Alkohol sein. Gerhardt ging jedoch nicht weiter und erst Berthelot†)

---

*) Beneke, Studien etc.

**) Ann. de Chimie XCV.

***) Gerhard, Traité de Chim. org. III, 1854.

†) Ann. de Chim. et Phys. Sér. III. LVI.

nahm diese Vermuthung auf und ermittelte, dass man Verbindungen des Cholesterins mit organischen Säuren darstellen könne, analog den Verbindungen der einatomigen Alkohole.

Später fand Planer*), dass durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Cholesterin ein chlorhaltiger krystallinischer Körper erhalten werde, der nach Eigenschaften und Zusammensetzung als Chlorid des Cholesterinradicals $C_{26}H_{43}Cl$ angesehen werden könne.

Während nun die Untersuchungen von Berthelot und Planer nach der einen Seite hin, nämlich in Hinsicht der Verbindungen mit Chlor oder Säuren die Aehnlichkeit des Cholesterins mit Alkoholen dargethan hatten, blieb doch bis jetzt die andere Seite der allgemeinen Eigenschaften der Alkohole: ihre Aufnahme von Metallen an die Stelle von Wasserstoff noch ununtersucht. — Es gelang mir, die Verbindung des Cholesterins mit Natrium als eine schön krystallisirende Substanz darzustellen und zu isoliren.

Rectificirtes Steinöl wurde mit blanken Natriumstücken stehen gelassen, so lange Spuren von Gasentwickelung zu bemerken waren und dann in völlig getrockneten Apparaten abdestillirt. Im Destillat wurde sorgfältig getrocknetes Cholesterin bis zur Sättigung gelöst, unter Steinöl gereinigtes Natrium eingetragen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es stellte sich bald H-Entwickelung und Bildung eines weissen festen Ueberzugs über die Natriumstücken ein. Dieselben mussten häufig durch Schütteln davon befreit werden. Sobald sich nach längerem Stehen kein Ueberzug mehr bildete, wurde abfiltrirt, zwischen Fliesspapier und Ziegelsteinen, die zuvor scharf getrocknet waren, gepresst und über SO_3 stehen gelassen bis zum Gebrauch. — Aus wasserfreiem Chloroform kann das in feinen Nadeln krystallisirende Natriumcholesterylat umkrystallisirt werden, doch ist es darin sehr leicht löslich und scheidet sich, wenn die concentrirte Lösung in Eis gesetzt wird, in denselben feinen seideglänzenden Nadeln aus, wie bei der Bildung in Steinöl. (Auch das Cholesterin selbst krystalli-

*) *Ann. der Chem. u. Pharm.* CXVIII.

sirt, wasserfrei, aus Chloroform und Steinöl in solchen feinen Nadeln. Durch Wasser wird diese Natriumverbindung nur langsam zersetzt, da sie davon nicht gelöst wird, allmählich bekommt übrigens das aufgegossene Wasser alkalische Reaction. Giesst man schwachen Alkohol auf, so erfolgt die Zerlegung sehr schnell.

Erhitzt schmilzt das Natriumcholesterylat bei + 150° C. und zersetzt sich bei + 180° C.

Die Analyse gab folgende Werthe:

I. 0,2560 Grm. Substanz gaben 0,2569 Grm. Wasser und 0,7427 Grm. CO_2.

II. 0,2160 Grm. Substanz gaben 0,2136 Grm. Wasser und 0,6278 Grm. CO_2.

III. 0,2102 Grm. Substanz gaben 0,0291 Grm. SNa_2O_4.

IV. 0,3508 Grm. Substanz gaben 0,0563 Grm. SNa_2O_4.

Hieraus ergeben sich:

	Berechnet.	Gefunden.			
C_{26}	79,19 p.C.	79,13	79,26	—	—
H_{43}	10,91 „	11,15	10,98	—	—
Na	5,84 „	—	—	4,48	5,20
O	—	—	—	—	—

Der Natriumgehalt wurde stets etwas zu niedrig gefunden, wohl wegen Combination zweier Fehler: der geringen Verflüchtigung beim Verkohlen und Glühen des schwefelsauren Salzes und der schwer ganz zu beseitigenden Spuren von Steinöl.

Essigsaures Cholesterin.

Das Natriumcholesterylat giebt mit frischem Acetylchlorid unter mässiger Bräunung Chlornatrium und eine Verbindung, die nach Abscheidung des überschüssigen Cholesterins durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol in Aether gelöst wurde und daraus bei langsamer Krystallisation in moosähnlichen Formen sich ausscheidet. Diese Krystalle geben mit alkoholischer Kalilösung gekocht, zur Trockne verdunstet und mit Wasser ausgezogen, nachweisbar essigsaures Kali daran ab, während Cholesterin zurückbleibt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt in den gewöhnlichen Tafeln erscheint. Es darf somit ange-

ommen werden, dass die oben erwähnten moosartigen Kry-
alle aus essigsaurem Cholesterin bestanden.

Cholesterylchlorid.

Nach Planer's Angabe wurde trocknes Cholesterin
it Phosphorsuperchlorid behandelt. Bei gewöhnlicher Tem-
ratur aber, wie Planer angiebt, erhielt ich nach 3 Stun-
n noch keinerlei Einwirkung, dagegen erfolgte dieselbe
fort beim Erwärmen auf $+33^0$ C. und setzte sich nun
n selbst fort. Es wurde nun zur Entfernung der reich-
h auftretenden ClH und des grösseren Theils von Phos-
loroxychlorid mehrere Stunden auf einer Temperatur von
90 bis 100^0 C. erhalten und nun mit Wasser mehrmals
sgekocht. Es hinterblieb eine reine Masse, die beim Er-
alten krystallinisch erstarrte und in Aetherweingeist von
arkem Aethergehalt sich völlig löste. Bei langsamer Ver-
nstung aber setzten sich jetzt zwei verschiedene Körper
o, der eine farblos krystallinisch, der andere amorph, braun
nd harzartig. Beide konnten durch kochenden absoluten
lkohol, worin nur der krystallisirte Körper sich löste, ge-
ennt werden. Beim Erkalten des von dem braunen Rück-
tand abgegossenen Alkohols schoss das Cholesterylchlorid
n nadelförmigen Krystallen an, welche noch schöner aus
iner ätherweingeistigen Lösung erhalten wurden. Da
Planer den Körper schon analysirt hatte, beschränkte ich
mich auf eine Chlorbestimmung: 0,322 Grm. Substanz gaben
,1395 Grm. AgCl.

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	9,09 p.C.	10,7 p.C.

Der gefundene Ueberschuss an Cl dürfte von einer
leinen Beimengung des ebenfalls stark Cl-haltigen braunen
Körpers herrühren, dessen Analyse ich wegen Zeitmangel
mgehen musste.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde auch
ier eine Zerlegung in der Art erreicht, dass sich nach
lem Verdunsten auf dem Wasserbad und Behandeln des
Rückstandes mit Wasser und dann mit kochendem Alkohol
n ersterem KCl und in letzterem die Krystalle des Chole-
terins unzweifelhaft nachweisen liesen.

Cholesteryläther.

Natriumcholesterylat wurde mit Jodäthyl im Aequivalentverhältniss in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Tage lang auf + 100° C. erhitzt. Es wurde so eine krystallinische Masse erhalten, welche mit Wasser und Aether behandelt an ersteres nachweisbar Jodnatrium abgab, während der Aether den Rest der Substanz aufnahm. Aus der ätherischen Lösung krystallisirte nun in Tafelform ein Körper, dessen Krystalle beim Trocknen bei + 105° C. einen constanten Wasserverlust von 5,2 p.C. zeigten. Es wurden mehrere Analysen gemacht, deren beste Werthe gab, welche durchaus nicht mit der Formel eines Aethylcholesterins übereinstimmen, sondern mit dem Aether des Cholesterins. Schmelzpunkt 141° C.

Es wurde nun noch die Darstellung des Cholesteryläthers versucht durch Behandeln des Natriumcholesterylats mit dem oben beschriebenen Cholesterylchlorid in zugeschmolzenen Röhren bei + 100° C. Nach mehrstündiger Behandlung wurde die Röhre geöffnet, der Inhalt mit Wasser und Aether behandelt und die wässrige Lösung auf Chlornatrium geprüft, das sich auch darin vorfand.

Die in Aether gelöste Masse wurde verdunstet und zur Entfernung von anhängendem Cholesterin mit Alkohol ausgekocht. Ein Theil der Masse zeigte sich in kochendem Alkohol unlöslich und blieb als geschmolzene Masse darunter stehen. Nachdem der Alkohol davon abgegossen war, wurde sie in Aether gelöst und zeigte hier beim Verdunsten eine dem Cholesterin ganz ähnliche Krystallisation. Die Krystalle schmolzen bei + 71° C. Dieser Schmelzpunkt, welcher mehrmals sorgfältig geprüft und bestätigt wurde, unterscheidet diesen Körper nicht nur mit aller Sicherheit vom Cholesterin selbst, sondern ebenso von der Substanz, welche zuerst als Aethylcholesterin angesehen wurde (s. oben) und doch nach obiger Analyse die Zusammensetzung des Cholesteryläthers ergab.

War es mir auch jetzt nicht möglich, alle oben erwähnten Körper zu analysiren, so glaube ich doch, dass namentlich durch die Darstellung des Natriumcholesterylats die

Ansicht, dass das Cholesterin ein einatomiger Alkohol sei, damit weiterhin bestätigt ist.

Es ist diess der erste Repräsentant dieser Classe, der sich im Thierkörper und in Pflanzen fertig gebildet vorfindet. — Die immer fortschreitende Aufklärung seiner Constitution lässt hoffen, dass auch die Art seiner Bildungsweise bald aus dem Reiche der Räthsel verschwinden werde.

L.

Ueber Essigsäure-Cholesterin.

Von

Dr. O. Lindenmeyer.

Beneke hat kürzlich (Ann. der Chem. u. Pharm. CXVII, 105) auf die Löslichkeit des Cholesterin in heissem Eisessig aufmerksam gemacht und dabei angegeben, dass bei dem Erkalten der Lösung das Cholesterin sich in Krystallen wieder ausscheide, welche von den bekannten Krystallen des Cholesterins $C_{26}H_{43}O, H_2O$ verschieden sind. In der Meinung, dass die sich unter solchen Verhältnissen ausscheidenden Krystalle mit denen des wasserfreien Cholesterins, wie man sie beim Erkalten des geschmolzenen oder in heissem Steinöl gelösten entwässerten Cholesterins erhält, identisch sein möchten, veranlasste ich Herrn Dr. **Zalesky** aus Charkow, die aus der Eisessiglösung ausgeschiedenen Krystalle einer Untersuchung zu unterwerfen. Es zeigte sich, dass das Cholesterin von kochendem Eisessig in sehr reichlicher Quantität gelöst wird und die gesättigte Lösung beim Erkalten zu einer krystallisirten Masse völlig erstarrt. Die Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als vierseitige oft ziemlich lange dünne Nadeln, man konnte sie jedoch nur in Eisessig untersuchen, denn selbst in stärkstem Alkohol wurden sie bald undurchsichtig und verschwanden allmählich, *während sich* reichlich Tafeln des wasserhaltigen *Cholesterins ausschieden.*

Die zwischen Papier ausgepressten und bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle schmolzen bei etwa 110° zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher reine Essigsäure abdestillirte. Gewogene Portionen bei 120° getrocknet gaben 12,7 p.C. und 13,7 p.C. Verlust.

I. 2,477 Grm. Substanz gaben 0,314 Grm. Verlust.
II. 0,211 „ „ „ 0,029 „ „

Die zurückbleibende Masse zeigte den Schmelzpunkt des Cholesterins und stimmte in jeder Beziehung mit diesem Körper überein.

Es kann hiernach wohl keinem Zweifel unterliegen, dass diese Krystalle eine Verbindung von Cholesterin mit Essigsäure darstellen, nämlich $C_{26}H_{44}O$, $C_2H_4O_2$, so dass also in diesen Krystallen die Essigsäure das Wasser des gewöhnlichen krystallisirten Cholesterins $C_{26}H_{44}O$, H_2O als Aequivalent vertritt, ohne dass jedoch beide Verbindungen isomorph zu sein scheinen. Nach der Berechnung müsste diese Verbindung 13,9 p.C. an Gewicht verlieren, wenn die Essigsäure aus ihr ausgetrieben wird, und hiermit stimmen die obigen Bestimmungen ziemlich gut überein. Aus grösseren Quantitäten der Verbindung ist es schwer, die Essigsäure durch Verdampfen völlig auszutreiben; auch mag bei längerem Erhitzen sich etwas essigsaurer Cholesterinäther bilden.

Wahrscheinlich beruhen die Lösungen von Cholesterin in Buttersäure oder Baldriansäure, welche Beneke beobachtet hat, auf der Bildung analoger Verbindungen, und es sind vielleicht diese Verbindungen des Cholesterins mit jenen Säuren recht anwendbar, um durch ihre Zerlegung beim Erhitzen die Säuren in reinerem Zustande zu liefern, als diess auf anderen Wegen geschieht.

Nach einigen vorläufigen Versuchen zeigt der Cetylalkohol gegen Eisessig ein dem Cholesterin gleiches Verhalten.

LI.
Ueber Auffindung von Pikrotoxin*).

John W. Langley theilt über diesen Gegenstand
lgendes mit (Chem. News, Sept. 6, 1862):

Die Samen von *Menispermum Cocculus* enthalten mehrere
sonders wirksame organische Substanzen. Eine von die-
n, Pikrotoxin, ist ausserordentlich giftig und besitzt schon
geringen Dosen deutlich *giftige Eigenschaften*. Aus diesem
runde und ferner weil der Zusatz von Kokkelskörnern zu
hrender Maische den Brauer in den Stand setzt, eine
osse Quantität Malz, die er sonst gebrauchen müsste, zu
tbehren, wurden dieselben in grosser Menge zur Verfäl-
hung von Bier und Ale verwandt, so dass in England
r Erlass eines Gesetzes gegen Verwendung von Kokkels-
rnern zu diesem Zweck nöthig wurde. Während Eigen-
haften und Zusammensetzung des Pikrotoxin seit lange
kannt sind, ist bis jetzt kein Verfahren bekannt gewesen,
ch dem es sicher und genau entdeckt werden konnte;
einzige bisher zu seiner Entdeckung angewandte Me-
de war die Prüfung seiner Krystalle unter dem Mikro-
p. Wenn man das Pikrotoxin, wie man es nach den
wöhnlichen Angaben für seine Darstellung erhält, einer
üfung unterwirft, so findet man, dass es das Aussehen
d viele Eigenschaften der Alkaloide besitzt, unter die es
ch eingereiht wird; aber es unterscheidet sich von den-
ben in dem wesentlichen Punkte, dass es sich nicht mit
uren verbindet; es zeigt im Gegentheil eine entschiedene
rwandtschaft zu Basen und verhält sich in vielen Bezie-
ngen wie eine schwache Säure. Ferner unterscheidet es
h von den Alkaloiden auch darin, dass es nicht durch
ether aus alkalischer wässriger Lösung aufgenommen
rd, während diess bekanntlich mit den organichen Basen
schieht, wenn ein Salz derselben durch Kali zersetzt
orden ist; damit der Aether das Pikrotoxin aufnimmt,
uss die Lösung nothwendigerweise entweder neutral oder
uer sein.

*) Vergl. dies. Journ. LXXXVII, 344.

Pikrotoxin ist in 150 Th. kalten Wassers löslich; bei Gegenwart von ein wenig kaustischem Alkali aber löst es sich leicht in dem 6—8fachen seines Volumens. Wird diese Lösung mässig erhitzt, so wird sie gelb, und auf Platinblech nimmt sie bei einer noch weit unter dem Glühen liegenden Temperatur eine ziegelrothe Farbe an, die sehr deutlich und ganz verschieden von dem Farbenton ist, den Zucker unter ähnlichen Bedingungen hervorbringt. Pikrotoxin besitzt, wie Zucker und viele andere organische Körper, die Eigenschaft, gewisse Metalloxyde zu reduciren. „Es ertheilt zweifach-chromsaurem Kali eine schön grüne Farbe" (Gmelin). „Eine alkalische Lösung von Pikrotoxin reducirt schwefelsaures Kupferoxyd zu Oxydul" (Otto). Diese Eigenschaft hat es indessen mit zu viel anderen Substanzen gemein, als dass sie specifisch sein sollte. Eine weit verlässlichere Probe beruht auf seiner Oxydation.

Reibt man trocknes Pikrotoxin mit Kalisalpeter zusammen und fügt einen Tropfen Schwefelsäure hinzu, so findet keine wahrnehmbare Veränderung statt; giesst man aber alsdann eine starke Kali- oder Natronlösung hinzu, so theilt sich der Mischung eine glänzende röthlichgelbe Farbe mit und zwar nimmt sehr bald die ganze Flüssigkeit den nämlichen Farbenton an. In dieser Weise können die geringsten Spuren von Pikrotoxin z. B. $\frac{1}{5000}$ Grm., wenn es rein ist, sehr leicht entdeckt werden. Wendet man nur eine so geringe Quantität, wie die erwähnte, an, so sieht man die Farbe sehr deutlich, indem man den festen Kuchen von schwefelsaurem Kali, der auf dem Grunde des Uhrglases oder Schälchen liegt, etwas zerbricht; Theile des Niederschlags werden alsdann purpurfarben erscheinen.

Bei Anwendung dieser Probe ist es am besten, ungefähr 3—4 Mal so viel Salpeter zuzufügen, als die zu prüfende Substanz beträgt, und nicht mehr Schwefelsäure zu gebrauchen, als nöthig ist, um die Masse zu befeuchten. Die Lösung von Kali oder Natron ist sehr stark zu machen und so viel zuzufügen, dass nach Absättigung der Schwefelsäure ziemliche Alkalescenz stattfindet.

Andere kräftige Oxydationsmittel bewirken dasselbe ...t, aber nicht mit gleicher Leichtigkeit. Leitet man

Chlorgas über die angefeuchteten Krystalle, so lösen sie sich langsam auf, und giesst man alsdann die alkalische Lösung hinzu, so erhält man die nämliche Farbe: auch kann man chlorsaures Kali statt des salpetersauren anwenden; was sich jedoch der Anwendung des chlorsauren Kalis entgegenstellt, ist die Neigung desselben zu explodiren, wenn es mit der Säure in Berührung kommt.

Die zum Vorschein kommende Farbe ist jedoch nicht beständig, sondern verschwindet allmählich mit einer Schnelligkeit, die proportional der angewandten Substanz ist: aber falls irgend Pikrotoxin gegenwärtig ist, erscheint sie immer mit grosser Deutlichkeit, wenn man die Lösung des Alkalis zusetzt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Erzeugung dieser Farbe von einer Spur eines stickstoffhaltigen Körpers herrührt, welcher hartnäckig dem Pikrotoxin anhängt, da durch die Analyse Spuren von Stickstoff entdeckt werden können; aber dieser Körper widersteht durchaus kräftig allen Versuchen, ihn abzuscheiden, denn selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren hält das Pikrotoxin noch einen geringen Theil davon zurück. Vollkommen frei von Stickstoff kann es nur durch Auflösen in Kali und Fällen mit Säuren erhalten werden. So dargestellt sind seine Eigenschaften dieselben wie vorher, mit Ausnahme der Purpurfarbe, welche durch Oxydation und darauf folgende Behandlung mit Alkalien entsteht.

Dem Verf. ist gegenwärtig keine Substanz bekannt, welche unter den erwähnten Bedingungen diesen Farbenton giebt. Zwei giebt es indessen, die der Flüssigkeit eine braungelbe Farbe mittheilen, und wenn als Verunreinigung gegenwärtig, die Deutlichkeit der Reaction stören würden: nämlich Zucker und Strychnin; wegen des ersteren hatte man keine Unbequemlichkeit zu besorgen, da er bei dem gewöhnlichen zur Isolirung der Alkaloide angewandten Verfahren vollkommen abgeschieden wird; von dem letzteren wird das Pikrotoxin sehr vollständig getrennt, wenn man eine saure Lösung der beiden Körper mit Aether behandelt, wobei das Strychnin als Salz in Wasser gelöst bleibt, der Aether dagegen alles oder nahe alles Pikrotoxin aufnimmt. Zum Beweise dieses wurde folgender Versuch

gemacht: Ein Quart gewöhnlichen Ale's wurde in zwei gleiche Theile getheilt; zum einen wurde 0,045 Grm. Pikrotoxin und ein wenig Strychnin gefügt, der andere unverändert gelassen; beide wurden mit Salzsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt; die ätherischen Lösungen lieferten beim Verdunsten im ersten Falle kleine mikroskopische Krystalle von Pikrotoxin mit ein wenig Extractivstoff vermischt und vollkommen frei von Strychnin, im zweiten Falle Extractivstoff allein. Hierauf wurde die Probe mit Schwefelsäure und salpetersaurem Kali angewandt; im ersteren Fall wurde die rothbraune Farbe erzeugt, im zweiten fand keine Aenderung statt. Um Gewissheit zu erlangen, ob geringe Quantitäten von Pikrotoxin mit Leichtigkeit entdeckt werden können, wurde $\frac{1}{50}$ Grm. in einer Pinte Ale gelöst und wie oben behandelt; der ätherische Extract lieferte einen ausgezeichneten Beweis von der Anwesenheit des Giftes.

In einem anderen Falle wurde der Magen einer vergifteten Katze seiner Contenta entleert, so dass nur das von den Häuten des Magens absorbirte Pikrotoxin ausgezogen werden konnte. Er wurde mit Alkohol behandelt und die Lösung zur Trockniss verdunstet. Angesäuertes Wasser, auf den Rückstand gegossen, löste das Pikrotoxin und ein wenig organische Substanz auf; als die Lösung nun mit Aether behandelt und die ätherische Lösung verdunstet wurde, erhielt man kleine Krystalle von Pikrotoxin, welche bei ihrer Prüfung die charakteristische rothe Farbe erzeugten. Eine Quantität animalischer Substanz, die frei von Gift war und ebenso behandelt wurde, gab keine Farbenveränderung.

Bei Untersuchung einer Flüssigkeit auf Pikrotoxin sollte sie zuerst angesäuert, alsdann mit Aether geschüttelt und der Verdunstungsrückstand unter dem Mikroskop auf kleine prismatische Krystalle geprüft werden; fügt man in der Kälte einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt sind, so werden sich etwa vorhandene Alkaloide auflösen, dagegen wird vom Pikrotoxin nur so viel in Lösung gehen, als dem vorhandenen Wasser entspricht (1 Th. Pikrotoxin auf 150 Th.

Wasser). Wenige Tropfen einer alkalischen Flüssigkeit werden die Krystalle auflösen, und wendet man alsdann Wärme an, so wird die Flüssigkeit zuerst gelb und bei stärkerem Erhitzen ziegelroth. Eine kleine Quantität auf einem Uhrglas mit salpetersaurem Kali und Schwefelsäure behandelt giebt eine Lösung, die durch Kali oder Natron alkalisch gemacht hellroth wird.

LII.

Zersetzungsproducte der Harnsäure.

In einer umfangreichen Mittheilung hat A. Baeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 1 u. 199) die Resultate seines Studiums über mehrere Zersetzungsproducte der Harnsäure veröffentlicht, welche nun eine klarere Einsicht in die Constitution dieser Säure und mehrerer schon seit längerer Zeit bekannter Abkömmlinge von ihr gestatten. Unter den letzteren waren zwei, die Pseudoharnsäure und die Hydurilsäure, theils vom Verf. in Gemeinschaft mit Schlieper, theils von letzterem allein untersucht; über diese theilt der Verf. nun Ausführlicheres mit.

Pseudoharnsäure. Da die Versuche Liebig's und Wöhler's, Harnsäure durch Synthese aus Cyansäure und Uramil darzustellen misslungen waren, so versuchte es der Verf. mit Schlieper, dieselbe durch Einwirkung des cyansauren Kalis in concentrirter wässriger Lösung auf Uramil zu gewinnen. Dabei entstand zwar das Kalisalz einer der Harnsäure ähnlichen Säure, aber nicht der Harnsäure, sondern der Pseudoharnsäure. Man scheidet diese aus dem in Kalilauge gelösten Kalisalz durch Salzsäure aus und erhält sie in weissen geschmacklosen Prismen, die bei 160° nichts an Gewicht verlieren, sehr schwer in Wasser sich lösen und aus $C_{10}H_6N_4O_8$ bestehen. Sie enthalten also die Ele-

mente von 2 At. Wasser mehr als die Harnsäure und ihr Kalisalz entsteht auf folgende Art:

$$C_8H_5N_3O_6 + KC_2NO_2 = C_{10}H_5KN_4O_8.$$
Uramil. pseudoharns. Kali.

Die Pseudoharnsäure löst sich leicht in Aetzalkalien und zersetzt deren Carbonate und Acetate; sie wird von Schwefelwasserstoff und anderen reducirenden Substanzen nicht angegriffen, von oxydirenden aber leicht in Harnstoff und Alloxan zerlegt:

$$C_{10}H_6N_4O_8 + 2O = C_4H_2N_2O_8 + C_2O_2N_2H_4.$$

Mit Bleisuperoxyd in Wasser gekocht liefert sie Kohlensäure, Oxalsäure, Harnstoff und Oxalursäure. Ihre Salze erhält man entweder direct oder indirect durch Behandlung eines cyansauren Salzes mit Uramil. Sie lösen sich in Wasser meist spärlich und verwandeln sich beim Glühen in Cyanmetalle.

Das *Kalisalz*, $C_{10}H_5KN_4O_8 + 2\dot{H}$, bildet glänzende voluminöse Blättchen, die erst bei 150° ihr Wasser verlieren, bei 180° sich roth färben und zersetzen. In Kali löst es sich leicht, nimmt aber nicht mehr Kali auf.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{10}H_5(NH_4)N_4O_8 + 2\dot{H}$, scheidet sich aus kochender Lösung in Blättchen und Nadeln aus, verliert über 100° sein Wasser und zersetzt sich über 130° sich röthend und Ammoniak ausgebend. — Aehnlich sind die Salze des Anilins und Aethylamins.

Das *Natronsalz*, $C_{10}H_5NaN_4O_8 + 4\dot{H}$. Blumenkohlartig gruppirte Prismen, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in Natronlauge sehr leicht und daraus durch Alkohol als Oel abscheidbar, welches amorph erstarrt.

Das *Barytsalz*, $C_{10}H_5BaN_4O_8 + 5\dot{H}$, krystallisirt aus heisser Lösung in langen kugelförmig vereinten feinen Nadeln, langsam in dickeren Nadeln.

Das Kalksalz bildet schöne Prismen, das Kupfersalz kleine grünliche Nadeln, die beiden Quecksilbersalze glänzende Blätter und Nadeln, das Bleisalz Krusten mit 2 At. Wasser, das Silbersalz einen weissen sich schnell schwärzenden Niederschlag.

Auf keine Weise gelang es, ein Salz der Pseudoharnsäure mit mehr als 1 At. Basis darzustellen.

Hydurilsäure. Diese von Schlieper einmal zufällig und nicht wieder gewonnene Säure bildet sich am einfachsten und reichlichsten, wenn 9 Th. trockner Dialursäure mit 5 Th. concentrirtem Glycerin in einem geräumigen Kolben zwischen 140—150° so lange erhalten werden, bis kein Gas mehr entweicht und der Kolbeninhalt fest geworden. Man erhitzt dann noch kurze Zeit auf 160° und entfernt das Glycerin durch Auswaschen. Das rückständige gelblichweisse körnige Pulver ist saures hydurilsaures Ammoniak und auf folgende Weise entstanden:

$$5(C_8H_4N_2O_8) - (6\ddot{C} + C_2H_2O_4) = 2.C_{16}H_5(NH_4)N_4O_{12}.$$

Dialursäure. saures hydurils. Ammon.

[Das Glycerin erleidet dabei keine Veränderung und enthält die durch die Zersetzung gebildete Ameisensäure gelöst nachdem bei 150° lange Zeit erhitzt war? D. Red.].

Die zu dem erwähnten Zersetzungsprocess erforderliche Dialursäure, welche sich feucht leicht an der Luft oxydirt, hat der Verf. am ausgiebigsten und reinsten auf folgende Art gewonnen: man verwandelt 1 Pfund Harnsäure durch Salzsäure und chlorsaures Kali in Alloxan, entfärbt dessen Lösung in lauwarmem Wasser mittelst Thierkohle, löst Pfund Zinn in starker Salzsäure, setzt die noch heisse Lösung auf einmal zu der des Alloxan und fügt schliesslich so viel Salzsäure hinzu, dass das Ganze 4 Liter ausmacht. Nach einiger Zeit ist Dialursäure in kurzen vierseitigen gelblichen Prismen krystallisirt, welche man schnell auswäscht und abgepresst im Vacuo trocknet. Ausbeute: 0 p.C. der Harnsäure.

Die reine Hydurilsäure erhält man aus dem rohen Ammoniaksalz nicht leicht, es ist besser dasselbe in kochendem Wasser unter Zusatz von Ammoniak zu lösen, mit Kupfervitriol zu fällen und das Kupfersalz in heisse Salzsäure einzutragen. Die ausgeschiedene Säure wird zuerst Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und getrock-

Wenn man sogleich mit Wasser auswäscht, so nimmt Hydurilsäure aus der Lösung wieder Kupfer auf und *dieses geschieht, wenn man* die aus dem Ammoniaksalz

durch Salzsäure abgeschiedene Hydurilsäure mit Wasser auswaschen will.

Die Hydurilsäure bildet ein weisses gelbliches Pulver, welches durch einmaliges Umkrystallisiren völlig rein und farblos wird. Aus heissem Wasser, worin sie etwas leichter als in kaltem sich löst, scheidet sie sich in vierseitigen Prismen, $C_{16}H_6N_2O_{12} + 4\dot{H}$, aus; in Alkohol ist sie sehr schwer löslich, in Salzsäure schwerer als in Wasser, in Schwefelsäure leicht ohne Zersetzung. Die aus heissem Wasser durch Salzsäure niedergeschlagene Säure enthält nur 2 At. Wasser und bildet rhombische Tafeln.

Sie wird durch reducirende Körper nicht angegriffen, durch oxydirende in mannichfache Zersetzungsproducte verwandelt. Sie kann ziemlich hoch erhitzt werden, ohne sich zu zerlegen und wird erst durch schmelzende Alkalien zerstört.

Ihre Salze der Alkalien sind leicht löslich, die der anderen Metalloxyde schwer. Sie ist zweibasig und zersetzt Chlormetalle und essigsaure Salze, indem sie saure und selbst neutrale Salze daraus bildet. Durch doppelte Zersetzung lassen sich die hydurilsauren Salze nicht gewinnen wegen ihrer grossen Neigung Doppelsalze zu bilden.

Die beste Reaction auf die Säure und deren Salze ist die dunkelgrüne Färbung, die durch neutrales Eisenchlorid hervorgebracht wird, überschüssige Säuren, Alkalien und Hitze zerstören die Farbe, im letzten Fall unter Rothfärbung. Bezeichnend ist auch ihr Verhalten gegen chlorsaures Kali und Salzsäure, sowie gegen Salpetersäure, wovon nachher.

Das *saure Ammoniaksalz*, auf oben erwähnte Art dargestellt, wird am zweckmässigsten durch Lösen in Ammoniak und Zusatz von Essigsäure zur Lösung gereinigt. Es scheidet sich in kleinen oktaëdrischen Krystallen aus, $C_{16}H_5(NH_4)N_4O_{12}$, die bei 140° keinen Gewichtsverlust erleiden und durch starke Säuren ihr Ammoniak nur unvollständig verlieren.

Das neutrale Ammoniaksalz, $C_{16}H_4(NH_4)_2N_4O_{12} + 2\dot{H}$, krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung des sauren Salzes

Ammoniak bei schnellem Erkalten mit 2 At. Wasser in
ıdeln, bei langsamem Erkalten in grossen monoklinischen
'ismen (a : b : c = 1,0821 : 1 : 0,7003 Rammelsberg) mit
At. Wasser, $C_{16}H_4(NH_4)_2N_4O_{12} + 4\dot{H}$. Diese verwittern
der Luft und verlieren Ammoniak, sie lösen sich ziem-
h in Wasser, sehr leicht in Ammoniak.

Das Kalisalz liess sich nicht in bestimmbaren Propor-
nen erhalten.

Das *neutrale Natronsalz*, $C_{16}H_4Na_2N_4O_{12} + 8\dot{H}$, wird am
sten bereitet durch Lösen der Säure in Aetznatron, An-
ıern mit Essigsäure und Zusatz von Alkohol, worauf sich
s Salz in kleinen glänzenden Prismen ausscheidet. Diese
en sich ziemlich leicht in kaltem, noch leichter in heissem
asser. Das saure Natronsalz konnte nicht gewonnen
rden.

Das *saure Kalksalz* fällt bei Vermischung von Hydurıl-
ure- mit Chlorcalciumlösung in glänzenden unlöslichen
'ismen, $C_{16}H_5CaN_4O_{12} + 8\dot{H}$, nieder.

Das *neutrale Kalksalz* entsteht aus essigsaurem Kalk
ıd Hydurilsäure, ist ein amorphes Pulver und scheint 6 At.
'asser zu enthalten, von denen es bei 130° 2 At. verliert.

Das *neutrale Barytsalz*, analog wie das vorige Salz
reitet, ist amorph und wird nachher krystallinisch,
$_{16}H_4Ba_2N_4O_{12} + 2\dot{H}$. Doppelzersetzung von Chlorbaryum
ıd hydurilsaurem Ammoniak liefert ein Doppelsalz in
adeln.

Das *saure Zinksalz*, $C_{16}H_5ZnN_4O_{12}$, scheidet sich in fe-
rartig gruppirten Nadeln aus einer mit Chlorzink versetz-
n Hydurilsäurelösung aus, das *neutrale* Salz, $C_{16}H_4ZnN_4O_{12}$
$\cdot 4\dot{H}$, bei Zusatz von überschüssiger Zinklösung.

Das *saure Kupfersalz*, $C_{16}H_5CuN_4O_{12} + 8\dot{H}$, bildet sich
ıs überschüssiger Hydurilsäure bei Zusatz von essigsaurem
ıd schwefelsaurem Kupferoxyd. Es fällt in gelben Na-
ln, die entwässert ein rothes Pulver bilden, als welches
s Salz aus heissen Lösungen sich ausscheidet.

Das *neutrale Kupfersalz*, bereitet durch Vermischen des neu-
alen hydurilsauren Natrons oder Ammoniaks mit Kupfer-
triol fällt aus verdünnten kalten Lösungen in rothen Nadeln

$C_{16}H_4Cu_2N_4O_{12} + 8\dot{H}$, zu Boden, aus heissen als dunkelbraunrother Niederschlag von wasserfreiem Salz.

Das *Eisenoxydulsalz* ist ein weisser Niederschlag, der sich bald grün färbt, das *Eisenoxydsalz* ein dunkelgrüner, der leicht sich zersetzt.

Das *Bleisalz* ist weiss, in Essigsäure unlöslich.

Das *Silbersalz*, mittelst essigsauren Silberoxyds und der Säure bereitet, bildet kleine glänzende Prismen, die leicht grau werden; mittelst Silberacetat und hydurilsauren Ammoniaks einen weissen Niederschlag, der sich gleich schwärzt. Im Kochen wird das Silberoxyd reducirt und es bildet sich eine neue Säure, die mit Eisenchlorid sich blutroth färbt.

Bichlorhydurilsäure entsteht, wenn ein Brei von Hydurilsäure und Salzsäure allmählich mit kleinen Portionen chlorsauren Kalis versetzt und das dabei entstehende weisse Pulver mit Wasser ausgewaschen wird. Wegen der Schwerlöslichkeit des letzteren in Wasser benutzt man concentrirte Schwefelsäure zum Umkrystallisiren, und scheidet aus der schwefelsauren Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz die Bichlorhydurilsäure wieder aus. Man erhält sie dann in kleinen rhombischen Krystallen, $C_{16}H_4Cl_2N_4O_{12} + 4\dot{H}$, die bei 120° ihr Wasser abgeben, von Chlor nicht, von Salpetersäure nur langsam, von Alkalien dagegen leicht unter Rothfärbung zersetzt werden. Die Säure ist zweibasig und ihre löslichen Alkalisalze werden durch Salzsäure zersetzt, indem die Säure wieder abgeschieden wird.

Das *neutrale Kalisalz*, $C_{16}H_2Cl_2K_2N_4O_{12} + 4\dot{H}$, krystallisirt in schönen sechsseitigen Tafeln, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, giebt bei 120° sein Krystallwasser nicht ab und zersetzt sich bei stärkerer Hitze unter Rothfärbung.

Violursäure. Während die Hydurilsäure durch rauchende Salpetersäure in Alloxan verwandelt wird, liefert sie mit schwächerer Salpetersäure ausserdem noch drei andere Producte, von denen das Endproduct, die Dilitursäure, in der Wärme nicht weiter von Salpetersäure angegriffen wird, die anderen aber, Violursäure und Violantin, schwer von ein[illegible] zu trennen sind.

Die Violursäure bereitet man auf folgende Art: die mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. übergossene Hydurilsäure ändert sich bald in ein gelbliches krystallinisches Pulver um, welches ein Gemisch von Violursäure und Violantin ist, das Violantin aber kann als eine Verbindung von Dilitursäure und Violursäure angesehen werden. Wenn man daher die wässrige Lösung jenes Gemisches mit Chlorbaryum und etwas Barytwasser (bis zur beginnenden röthlichen Färbung) vermischt, so scheidet sich dilitursaurer Baryt ab und violursaurer bleibt gelöst. Fällt man aus der Lösung den Baryt genau durch Schwefelsäure aus, so giebt das bei 160° verdampfte Filtrat glänzende Oktaëder von Violursäure. Da man aber bei diesem Verfahren in Folge der Bildung von Dilitursäure viel Violursäure einbüsst, so ist es vortheilhafter, die Hydurilsäure durch salpetrigsaures Kali in Violursäure zu verwandeln, indem man die Hydurilsäure mit Wasser zu dünnem Brei anrührt, eine Lösung von salpetrigsaurem Kali zusetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die veilchenblaue Flüssigkeit vermischt man nun abwechselnd mit Essigsäure und salpetrigsaurem Kali, bis nur noch schwach Gas sich entwickelt und filtrirt die rothe Lösung von den blauen Krystallblättchen des violursauren Kalis ab. Letzteres löst man in warmem Wasser, wandelt es durch Chlorbaryum in violursauren Baryt und zersetzt das Barytsalz genau durch Schwefelsäure. Das Filtrat giebt wie oben Violursäurekrystalle.

Die Violursäure bildet rhombische Krystalle (entweder blos P oder P. $\breve{P}\infty$), die sich in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht lösen, im Kochen aber zersetzen. Sie krystallisirt aus Wasser und Alkohol mit 2 Atomen Wasser, $C_8H_3N_3O_8 + 2\dot{H}$, giebt das Wasser über 100° ab und zerlegt sich in höherer Temperatur unter Abgabe rother Dämpfe und Hinterlassung eines braunrothen Rückstandes. Sie ist einbasig, zersetzt essigsaure Salze und zeichnet sich durch schöne und mannichfaltige Färbung ihrer Salze aus.

Das *Kalisalz*, nach obigen Angaben bereitet, bildet tiefblaue Prismen oder Blätter, $C_8H_2KN_3O_8 + 4\dot{H}$, die sich mit

veilchenblauer Farbe, viel leichter in heissem als in kaltem Wasser lösen, zwischen 115 und 120° ihr Wasser abgeben und dabei grünlichblau werden. Kalilauge färbt die blaue Lösung roth, bildet aber kein basischeres Salz, Salzsäure zersetzt sie und giebt grosse farblose Prismen einer Verbindung: $2.C_8H_3N_3O_8.2.KCl.HCl + 12\dot{H}$, die schnell verwittern, sich sehr leicht in Wasser lösen, und bei 100 bis 110° ihr Wasser nebst der Salzsäure verlieren.

Das *Ammoniaksalz*, $C_8H_2(NH_4)N_3O_8$, gewinnt man aus der Säure und essigsaurem Ammoniak in dunkelblauen Prismen.

Das *Natronsalz*, ebenso wie das vorige bereitet, bildet kurze Nadeln und lässt sich leicht in heissem Wasser lösen.

Das *Magnesiasalz*, analog wie die vorigen dargestellt, bildet harte glänzende purpurrothe Krystalle, $C_8H_2MgN_3O_8 + 6\dot{H}$, die bei 115—130° ihr Wasser abgeben und sich ziegelroth färben.

Das *Kalksalz* scheidet sich in ziegelrothen Krystallen ab.

Das *Barytsalz* bildet schön rothe quadratische Tafeln, $C_8H_2BaN_3O_8 + 4\dot{H}$, die in Wasser beinahe unlöslich sind.

Das *Eisenoxydulsalz* scheidet sich in grossen sechsseitigen Tafeln von rothem Metallglanz ab, wenn eine Lösung von essigsaurem Eisenoxydul mit Violursäure und Alkohol versetzt wird. Sie lösen sich leicht mit dunkelblauer Farbe.

Das *Kupfersalz* ist olivengrün amorph, das *Silbersalz* gelatinös violett.

Das *Bleisalz* bildet kleine rothe Krystalle, $C_8H_2PbN_3O_8 + 4\dot{H}$, die beim Vermischen des violursauren Kalis mit Bleizucker niederfallen. Obwohl kein basischeres Bleisalz in unzweideutig reiner Gestalt erhalten wurde, schliesst der Verf. doch auf die Existenz mehrbasiger Verbindungen aus dem grösseren Bleigehalt eines mittelst Bleiessig gewonnenen Niederschlags und aus der rothen Färbung des Kalisalzes durch Kalilauge.

Beim Erhitzen für sich liefert die Violursäure salpetrige Dämpfe, mit Chlorkalk Chlorpikrin und mit Natronkalk giebt sie nicht allen ihren Stickstoff als Ammoniak aus; ist demnach eine nitrirte Verbindung, aber sie enthält

ht NO_4, sondern nur NO_2. Diess erhellt aus ihrem
rhalten gegen Brom, mit welchem sie salpetrige Dämpfe
d Alloxanbromid (s. unten) giebt:
$H_3(NO_2)N_2O_6 + Br_4 = C_8H_2N_2O_6Br_2 + HBr + NO_2Br$. Die
bstanz, deren Substitutionsproduct die Violursäure ist,
nnt der Verf. *Barbitursäure*, $C_8H_4N_2O_6$, und dass in ihr
Gruppe NO_2 (Stickoxyd) das Substituens für 1 H sei,
ubt der Verf. besonders durch die intensive Färbung der
lursauren Verbindungen bewiesen, da es auch ein Nitro-
duct der Barbitursäure mit NO_4 als Substituens gebe,
lches sammt seinen Verbindungen nur farblos oder
lb sei.

Reducirende Substanzen ändern die Violursäure in Ura-
l um, namentlich geschieht diess energisch durch concen-
rte Jodwasserstoffsäure. Schwefligsaures Ammoniak wan-
lt es beim Kochen in thionursaures Ammoniak um, wel-
es bekanntlich durch Erhitzen mit starken Säuren in
amil übergeht. Der Verf. veranschaulicht diess so, dass
annimmt, es ersetze die Gruppe S_2O_4 in der Violursäure
und bilde dann Thionursäure:

$$\underset{\text{Violursäure}}{H_3(NO_2)N_2O_6} + 4.SO_2 + 2\dot{H} = \underset{\text{Thionursäure}}{C_8H_3(NS_2O_4)N_2O_6} + 2.\dot{H}\ddot{S},$$

d ferner werde beim Uebergang der letzteren in Uramil
O_4 wieder durch 2H ersetzt:

$$C_8H_3(NS_2O_4)N_2O_6 + 2\dot{H} = \underset{\text{Uramil.}}{C_8H_3(NH_2)N_2O_6} + 2\ddot{S}.$$

Dilitursäure. Diese durch Erwärmen von Hydurilsäure
it gewöhnlicher Salpetersäure sich bildende Säure erstarrt
eim Erkalten zu einem Brei von Krystallblättchen, die aus
enig heissem Wasser umzukrystallisiren sind. Dabei bil-
te sich zuerst Violursäure und Alloxan (s. oben) und
iterhin aus der Violursäure die Dilitursäure nach der
eichung: $C_8H_3N_3O_8 + \dot{H}\dddot{N} = C_8H_3N_3O_{10} + \dot{H}\dddot{N}$. Dass
chlieper bei derselben Operation ein in Salpetersäure
lösliches weisses Pulver erhielt, welches erhitzt explosions-
tig verbrannte und von ihm deshalb Nitrohydurilsäure
nannt wurde, hat seinen Grund in der Verunreinigung
iner *Hydurilsäure mit Kali*, in Folge deren sich saures

dilitursaures Kali erzeugte, dessen Analyse mit der supponirten Nitrohydurilsäure gut übereinstimmt.

Die Dilitursäure krystallisirt in farblosen quadratischen verwitternden Prismen und Blättchen, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser mit gelber Farbe, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether. Erhitzt zerlegt sie sich unter Ausgabe salpetriger Dämpfe und hinterlässt eine braunrothe Masse. Sie ist dreibasig und bildet gern saure Salze, die durch Mineralsäuren nicht zersetzt werden. Ihre Zusammensetzung ist $C_8H_3N_3O_{10} + 6\dot{H}$.

Das *Ammoniaksalz*, $C_8H_2(NH_4)N_3O_{10}$, scheidet sich als farbloser krystallinischer Niederschlag aus, wenn Dilitursäure mit irgend einem Ammoniaksalz zusammentrifft. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas besser löslich, verglimmt beim Erhitzen und wird durch verdünnte Kalilauge mit tiefgelber Farbe gelöst, durch Ammoniak und Salpetersäure nicht verändert und von concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung gelöst.

Das *saure Kalisalz*, $C_8H_2KN_3O_{10}$, fällt bei Zusatz von Salzsäure zu einem mehrbasigen Kalisalz der Säure in weissen Krystallen, die sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem schwer lösen.

Das *zweibasige Kalisalz* fällt bei Zusatz von Alkohol zu einer Lösung der Dilitursäure in Kalilauge in citronengelben Nadeln zu Boden. Es löst sich nicht in concentrirter Kalilauge und zersetzt sich mit Wasser ein wenig in saures Salz. Es besteht aus $C_8HK_2N_3O_{10}$. Erhitzt verpufft es gelinde und hinterlässt reines cyansaures Kali, so dass offenbar Kohlensäure und Cyansäure entweichen müssen:

$$C_8HK_2N_3O_{10} = 2(C_2NKO_2) + C_2NHO_2 + C_2O_4.$$

Nur dieses Salz der Dilitursäure ist als zweibasiges bekannt.

Das *Natronsalz*, $C_8H_2NaN_3O_{10} + 4\dot{H}$, krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser lösen und verwittern. Man erhält es, wie die folgenden Salze, durch Vermischen der Dilitursäurelösung mit dem essigsauren Salze der Base.

Das *Kalksalz*, $C_8H_2CaN_3O_{10} + 4\dot{H}$, feine weisse Nadeln, die bei 140° die Hälfte ihres Wassers abgeben.

Das *Barytsalz*, feine Nadeln, wird nicht durch Schwe-
lsäure, sondern durch schwefelsaure Salze zersetzt. Chlor-
ryum verwandelt es in ein Doppelsalz, $C_8H_2BaN_3O_{10} +$
$BaCl + 2\dot{H}$, welches gypsähnliche Zwillingskrystalle bil-
t und bei 140° kein Wasser verliert.

Das *Eisenoxydulsalz*, $C_8H_2FeN_3O_{10} + 8\dot{H}$, fällt in weissen
deln, wenn Dilitursäure zu Eisenvitriol gesetzt wird. Es
rliert sein Wasser bei 120° zum Theil (6 Atome) und
rd dunkelbraun, nimmt es aber in feuchter Luft schnell
eder auf. In Wasser ist es so schwer löslich, dass man
ttelst seiner kleine Mengen Dilitursäure aus den Mutter-
gen gewinnen kann.

Das *Eisenoxydsalz*, $C_{24}H_6Fe_2N_9O_{30} + 18\dot{H}$, scheidet sich
s Mischungen von Dilitursäure mit Eisenchlorid in kleinen
lgelben Warzen aus, die zwischen 110 und 120° ihr
ystallwasser verlieren, ziegelroth werden und bei stärke-
n Erhitzen explodiren. Sie lösen sich fast gar nicht in
ltem, schwer in heissem Wasser.

Das *Kupfersalz*, $C_8H_2CuN_3O_{10} + 6\dot{H}$, besteht aus grün-
hweissen Nadeln, die über 100° wasserfrei und hellgrün
rden, weiter erhitzt explodiren.

Das *Silbersalz* existirt als dreibasiges und einbasiges.
Das erstere, $C_8Ag_3N_3O_{10}$, fällt in citronengelben Nadeln,
nn Dilitursäure mit heisser Lösung von Silberacetat im
berschuss vermischt wird. Das letztere, $C_8H_2AgN_3O_{10}$
$2\dot{H}$, krystallisirt in farblosen Nadeln, wenn überschüssige
litursäure oder Silbernitrat angewendet wird. Beide lösen
ch in kaltem Wasser schwer und explodiren beim Er-
itzen.

Bezeichnend für die Dilitursäure sind die gelbe Farbe
r verdünnten Lösung in Kalilauge, das saure Ammoniak-
d Eisenoxydulsalz, das dreibasige Silbersalz und ihre
rsetzungsproducte. Die letzteren weisen aus, dass die
litursäure eine Nitrosäure ist, $C_8H_3(NO_4)N_2O_6$, welche aus
r Violursäure $C_8H_3(NO_2)N_2O_6$ durch einfache Aufnahme
n O_2 entsteht. Behandelt man nämlich Dilitursäure mit
lorkalk, so erhält man bedeutende Mengen Chlorpikrin.
ehandelt man sie mit Brom und Wasser bei 100°, so zer-

fällt sie in Alloxanbromid und Salpetersäure, welche letztere wahrscheinlich aus NO_4Br herrührt; denn die Zersetzungsgleichung ist:

$$C_8H_3(NO_4)N_2O_6 + 4Br = \underset{\text{Bromalloxan.}}{C_8H_2Br_2N_2O_6} + NO_4Br + HBr.$$

Endlich wird auch durch kräftige Reductionsmittel die Dilitursäure wie die Violursäure in Uramil umgewandelt:

$$C_8H_3(NO_4)N_2O_6 + 6.HJ = \underset{\text{Uramil.}}{C_8H_3(NH_2)N_2O_6} + 4\dot{H} + 6J.$$

Violantin. Beim Vermischen heisser concentrirter Lösungen von Violursäure und Dilitursäure krystallisirt eine Verbindung beider heraus, welche der Verf. Violantin nennt. Diese Verbindung ist wenig beständig und widersteht nicht der Einwirkung des Umkrystallisirens aus Wasser. Das Violantin entsteht begreiflicher Weise stets, wenn Violursäure theilweis höher oxydirt wird, aber auch wenn Dilitursäure partiell reducirt wird. Zu seiner Darstellung empfiehlt der Verf. das Oxydationsverfahren und zwar folgender Weise: Man übergiesst 5 Grm. Hydurilsäure m 5 C.C. Wasser und 7,5 C.C. Salpetersäure von 1,2 spec. G hält das Gefäss in kochendes Wasser bis sich an den Rändern eine gelbe Färbung zeigt, und zieht es dann hera Unter starker Gasentwickelung färbt sich die Flüssigk grüngelb und scheidet körnige Krystalle aus; dann gie man sogleich dieselbe in eine kalte Schale, worin sie n kurzer Zeit alles Violantin absetzt. Man wäscht letzte mit absolutem Alkohol und erhält es so völlig rein.

Das Violantin besteht aus gelblichweissen zu Körn verwachsenen Nadeln, die allenfalls aus heisser concentrir Essigsäure oder aus gleichen Theilen Alkohol und Wa umkrystallisirt werden können, sich aber doch auch hie ein wenig zerlegen. In Berührung mit Salzen zerspaltet sich in Violursäure und Dilitursäure, wie mit Wa Essigsaures Kali giebt einen grünlich blauen Niedersc von saurem dilitursauren Kali, und in der violetten Lös befindet sich violursaures Kali. Aehnliche gefärbte Nie schläge bilden sich bei Zusatz vieler Salze, z. B. des Nat und Magnesia-Acetats; dieselben sind aber in der R nur dilitursaure Verbindungen, welche durch das anhaft

violursaure Salz gefärbt erscheinen. Es ist daher leicht, diese beiden im Violantin enthaltenen Säuren von einander zu scheiden, indem man entweder durch Chlorbaryum den dilitursauren Baryt ausfällt und die Violursäure in Lösung behält, oder indem man durch Schwefelwasserstoff die Violursäure in Uramil verwandelt und die Dilitursäure in Lösung behält.

Die Analyse der mit Alkohol gewaschenen Violantinkrystalle führt zu der Formel:

$$C_{16}H_4N_6O_{18} + 8\dot{H} = \underset{\text{Violursäure.}}{(C_8H_3N_3O_8 + 2\dot{H})} + \underset{\text{Dilitursäure.}}{(C_8H_3N_3O_{10} + 6\dot{H})}.$$

Alloxanbromid. Diese Verbindung, welche nach dem oben Angeführten sowohl aus Violursäure als aus Dilitursäure entsteht, kann auch durch vorsichtige Behandlung eines wässrigen Breies der Hydurilsäure mit Brom dargestellt werden:

$$\underset{\text{Hydurilsäure.}}{C_{16}H_6N_4O_{12}} + 2\dot{H} + 6Br = \underset{\text{Bromalloxan.}}{C_8H_2Br_2N_2O_6} + \underset{\text{Alloxan.}}{C_8H_2N_2O_8} + \\ + 4.HBr.$$

Aber es ist unvortheilhaft, so zu verfahren, weil das Bromalloxan in Gegenwart von Wasser leicht zersetzt wird. Am besten wählt man zur Darstellung des Bromalloxans unreine Violursäure, indem man Hydurilsäure mit Salpetersäure zu einem Brei anrührt und mit Brom bis zur Sättigung vermischt. Nachher erhitzt man, wobei die entstandenen Krystalle sich lösen und beim Erkalten scheidet sich das Alloxanbromid in farblosen glänzenden Blättchen aus. Ausbeute: etwa 80 p.C. Hydurilsäure.

Das Bromalloxan bildet quadratische Krystalle, die leicht in Wasser, sehr leicht in absolutem Alkohol und in Aether sich lösen. Trocken sind sie beständig, aber ihre wässrige Lösung zerlegt sich bald in Alloxan. In Alkalien lösen sie sich ebenfalls leicht und die ammoniakalische Lösung giebt bei Zusatz von Alkohol ein festes Salz, erhitzt man jedoch die Lösung, so entweicht Bromoform und es fällt *brombarbitursaures Ammoniak* nieder. Der Verf. erklärt diese Reaction so:

$$2.C_8H_2Br_2N_2O_6 + 6\dot{H} = C_8H_2Br(NH_4)N_2O_6 + NH_3 + C_2HBr_3 + 6\ddot{C}.$$
Brombarbiturs. Ammoniak.

Indessen werden diese Umsetzungen vom Verf. noch genauer untersucht werden.

Die Formel des Bromalloxans, $C_8O_6Br_2H_2N_2$, steht nicht in dem Verhältniss zu der des Alloxans, $C_8O_8H_2N_2$, wie es sonst der Fall zu sein pflegt, deshalb stellt der Verf. diesen Zusammenhang dadurch her, dass er zu der Formel des Alloxans $2\dot{H}$ hinzuaddirt. Dann lässt sich der Parallelismus auffinden, indem im Bromid 2Br an Stelle von $2.HO_2$ stehen:

$$C_8O_8H_2N_2 + 2\dot{H} = C_8O_6(HO_2)(HO_2)H_2. — C_8O_6BrBrH_2N_2.$$

Da der Verf. die hypothetische Barbitursäure, $C_8H_4N_2O_6$, als Muttersubstanz für das Bromalloxan betrachtet, so ist letzteres nichts anderes als Bibrombarbitursäure. Aber auch die Dialursäure, Hydurilsäure und übrigen verwandten Derivate stehen mit der Barbitursäure in Zusammenhang, wie nachstehende Gleichungen zeigen:

Dialursäure $C_8O_8H_4N_2$ = Barbitursäure $C_8O_6H_4N_2 + O_2$.

Hydurilsäure $C_{16}O_{12}H_6N_4 + 2\dot{H} = C_8O_8H_4N_2 + C_8O_6H_4N_2$.
Dialursäure. Barbitursäure.

Alloxan $C_8O_8H_2N_2 + 2\dot{H} - 4O = C_8O_6H_4N_2$ Barbitursäure.

$$\underbrace{C_{16}O_{12}H_6N_4 + 2\dot{H}}_{\text{Hydurils.} + 2\dot{H}} + 6Br + 2\dot{H} - 4.HBr = \underbrace{C_8O_{10}H_4N_2}_{\text{Alloxan} + 2\dot{H}} + C_8O_6Br_2H_2N_2.$$
Bibrombarbitursäure.

$$C_{16}O_{12}H_6N_4 + 2\dot{H} = C_8O_8H_4N_2 + C_8O_6H_4N_2.$$
Dialursäure. Barbitursäure.

$C_8O_8H_3N_3 = C_8O_6(NO_2)H_3N_2.$ —
Violursäure. Nitrosobarbitursäure.

Dilitursäure $C_8O_{10}H_3N_3 = C_8O_6(NO_4)H_3N_3.$
Nitrobarbitursäure.

Wenn die beiden nitrirten Verbindungen, die Violursäure und Dilitursäure reducirt werden, so tritt an die Stelle von NO_2 resp. NO_4 die Gruppe NH_2, und dann entsteht Uramil:

$C_8O_6H_3(NO_2)N_2.$
$C_8O_6H_3(NO_4)N_2.$ $C_8O_6H_3(NH_2)N_2.$
Uramil.

Die Pseudoharnsäure interpretirt der Verf. so, dass sich das Amid des Uramils die Cyansäure lagert und darch eine Harnstoff-Barbitursäure = Pseudoharnsäure enthe: $C_8O_6N_2H_3(NH_2, C_2NHO_2)$. Dagegen sei die Harnäre als eine Cyanamid-Barbitursäure, $C_8O_6N_2H_3(NC_2NH)$, tusehen, woraus erklärlich, dass die Versuche mittelst ansäure künstliche Harnsäure darzustellen, zu dem genschten Resultat nicht führten.

LIII.

Beobachtungen auf dem Gebiete der Milchwirthschaft.

Von

Alexander Müller.

1) Scalded milk und Milchdialyse.

In der englischen Grafschaft Devonshire wird die Butter f eine höchst eigenthünliche Weise bereitet. Man seiht e frisch gemolkene Milch in eine Art Puddingnapf von)—100 Mm. Höhe und 200—300 Mm. Weite und stellt e in einen kühlen Raum, meist in die allgemeine Vorthskammer. Nach 12 Stunden wird der Napf vorsichtig f ein Wasserbad, wozu ein weiter eiserner Kochtopf dient, bracht und so weit erhitzt (*scalded*), dass die Rahmdecke n kleinen Luftbläschen hier und da gehoben zu werden fängt (*the milk blisters*); dann trägt man den Napf mit eicher Vorsicht zurück an seinen früheren Platz und lässt n abermals 12 Stunden ruhig stehen, worauf die zähe hmhaut (*clotted cream*) mit einem Löffel abgenommen und rch Kneten in Butter verwandelt wird. Die geringe enge Rahm, deren Fettgehalt bei dieser Behandlung nicht s Butter *abgeschieden* wird, gelangt zu wiederholter Scal-*g d. h. Abbrühung.* Die Devonshirebutter ist in London

sehr geschätzt wie auch der unverarbeitete *clotted cream* d. h. verdickte Rahm; die abgerahmte Milch zeichnet sich durch geringen Fettgehalt aus; ihr Geschmack ist vollkommen süss, ähnlich dem der abgekochten süssen Milch.

Es war vorauszusehen, dass bei dieser Art der Aufrahmung die früher in diesem Journal besprochene Milchdialyse besonders deutlich wahrgenommen werden musste, und das Experiment bestätigt die Vermuthung.

Während die frische Milch enthielt auf 1 Theil Proteïn: 1,53 Th. Milchzucker und 0,22 Th. Asche, fand sich im Rahm auf 1 Th. Proteïn: 0,56 Th. Zucker und 0,14 Th. Asche. Der Gehalt an Milchzucker war durch Diffusion in die abgerahmte Milch auf fast ⅓, derjenige der unverbrennlichen Bestandtheile (Asche) auf ⅔ des ursprünglichen gesunken, während die Verdunstung von 3½ Liter bei 440 Quadr.-Centim. vor der Erwärmung 1,5 p.C. und nachher 2,2 p.C., also in Summa 3,7 p.C. betrug.

Das Blasenwerfen erfolgt bei ungefähr 90° C. (in England benutzt man für die Zwecke der Milchwirthschaft nirgends, wenigstens mit kaum nennenswerthen Ausnahmen ein Thermometer, und kann daher den Temperaturgrad, wo die Milch „*blisters*“, nicht angeben). Die abgerahmte Milch enthielt im Durchschnitt 1 p.C. Fett, also bedeutend weniger als Milch nach holsteinischer Methode bei 24stündiger Aufrahmung zurückhält. Nebenbei beansprucht die Devonshire-Methode keinen besonderen Milchkeller und schliesst vorzeitige Säurung so ziemlich aus.

2) Süsse Milchgährung — Aufrahmung — Butterungsreife.

Unter „süsser Milchgährung“ verstehe ich bis auf Weiteres die unter gewöhnlichen Umständen allmählich und scheinbar freiwillig erfolgende Auflösung der Häute, welche die Fettkügelchen des Milchsecretes anfänglich umhüllen. Meine allerdings noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen hierüber ergeben Folgendes.

Die süsse Milchgährung wird gehemmt durch niedrige Temperatur und Luftabschluss. Bei mittlerer (Zimmer-

mperatur und Luftzutritt (in kleinen offenen Flaschen) igt sie den schnellsten Verlauf ungefähr 24 Stunden nach m Melken und wird fast unwirksam nach 37 Stunden. ch der Aetherprobe (1 Volum Milch wird 100 Mal mit Vol. wassergesättigtem Aether geschüttelt, nach Klärung aliquoter Theil abgehoben und dessen Fettgehalt, mit rrection für die Löslichkeit des Aethers in Wasser, auf Gesammtlösung berechnet) erscheinen gewöhnlich nach Stunden 50 p.C., nach 36 Stunden etwas über 90 p.C. s Gesammtfettes löslich, doch ändert sich das nach Füttung und Individualität.

Die süsse Milchgährung scheint von der Milchsäuerung mlich unabhängig zu sein.

Sie beschleunigt in Etwas die Aufrahmung, indem sie s specifische Gewicht der Fettkügelchen vermindert, doch rd die Schnelligkeit der Aufrahmung mehr und hauptchlich durch die Grösse der Fettkügelchen und der zuckzulegenden Weglänge bedingt.

In der Beschaffenheit des Rahms äussert die süsse lchgährung insofern einen wesentlichen Einfluss, als die ttkügelchen sich nach Auflösung der Hüllen dichter an ander legen können und einen concentrirteren Rahm den, der sich von der abgerahmten Milch leicht und ohne fahr der Wiedervermischung trennen lässt, sei es durch rahmen des ersteren mittelst Löffel oder durch Abzapfen r letzteren. In gleicher Richtung wirken die mit höherer mperatur verknüpfte Erweichung des Butterfettes und mit freier Abdunstung von der Rahmschicht verbundene ncentration des Milchserum.

Kalt gewonnener Rahm ist dünnflüssig; unter den für süsse Milchgährung günstigen Umständen setzt er sich hter zusammen und verliert an Volumen.

Die Löslichkeit der Fettkügelchen in Aether nach oben hnter Methode ist ein Maasstab für die Butterungskeit der Milch oder des Rahms; der Fettgehalt der nach steiner Methode bereiteten Butter entsprach in hierüber estellten *Versuchen nahezu* dem Gehalt des angewen*en Rahms an löslichem* Fett.

3) Saure Milchgährung.

Bei den Aufrahmungsversuchen, welche in den letzten drei Jahren hier vorgenommen worden sind, hat es sich herausgestellt, dass die Geneigtheit der Kuhmilch für Säuerung während der Aufrahmung unter übrigens gleichen Verhältnissen (Zuführung von Milchsäureferment*) durch Gefässe und Luft) herabgestimmt wird nicht nur durch niedere Temperatur, sondern auch durch Gegenwart von Sauerstoff; den günstigen Einfluss niederer Temperatur haben sich die Holsteiner seit Langem und mit Aufopferung bedeutender Geldmittel**) zu Nutze zu machen gesucht, aber meist durch Vernachlässigung des zweiten Punktes, Durchdringung der Milch mit Sauerstoff, paralysirt.

Meine Beobachtungen erstrecken sich auf Folgendes:

In verschlossenen Glasflaschen oder bedeckten Gefässen säuerte Milch immer schneller als in danebenstehenden offenen flachen Schalen. In hohen Cylindern begann die Säuerung stets vom Boden und oft fand sich hier die Milch geronnen, während sie an der Oberfläche noch dünnflüssig war. Milch, durch welche nach der Melkung atmosphärische Luft geleitet worden war, hielt sich länger süss als ungelüftete. Mein Assistent Dr. Eisenstuck fand sogar (im [illegible]) dass in flachen Holztrögen, welche mit saurer Milch gefüllt und dann in verschiedener Weise nur [illegible] gereinigt worden waren, eine Milchschicht von ungefähr 25 Mm. Höhe eben so langsam säuerte als in einer genau flachen aufs Sorgfältigste gereinigten Milchsatte aus verzinntem Blech. Ungeachtet der schwülen Luft und [illegible] der Nacht eingetretenen Gewitters zeigte die Milch [illegible] Stunden schwach säuerlichen Geschmack und gerann erst nach 48 Stunden, ohne besonders deutlichen [illegible] der Milchsatten. Der Versuch fand in einem [illegible] Zimmer des 2. Stockwerks statt.

---

*) Bei der Devonshire-Methode wird das in der Milch einge- [illegible] in der 12. Stunde durch Erhitzen getödtet oder

**) [illegible] Thlr. Pr. Crt. für einen (verfehlten!) Muster-

Es ist nicht gleichgültig, ob die Milch trockener oder 'euchter Luft ausgesetzt wird; in ersterer hält sie sich stets besser. Indem die trockene Luft von der Oberfläche der Milch Wasser auflöst, wird sie zufolge der statthabenden Wärmeentziehung specifisch schwerer; es entsteht hierdurch in Luftzug über die bis an den Rand gefüllten flachen Milchsatten, welcher der Milchoberfläche schneller neuen Sauerstoff*) zuführt, als blosse Diffusion.

Hiernach dürfte zu erklären sein, warum Säuerung langsamer eintritt in (flachen) Satten geringeren als weiteren Umfanges, in solchen, welche auf Lattentischen frei im Zimmer aufgestellt sind, als in solchen, welche auf der Diele oder über einander pyramidalisch aufgestapelt stehen. Vielleicht wird die Haltbarkeit der Milch aus gleichem Grunde befördert durch mehrmaliges Abrahmen (nach holländischer Art jede 12 Stunden), sowie auch durch Heizung des Milchraumes bei feuchter Luft (Gewitterluft).

Trockne Beschaffenheit des Milchraumes hindert ausserdem die Wucherung der Schimmelpflanzen, welche in feuchten Kellern auszuschliessen kaum möglich ist. Ob die Concentration der in trockner Luft gebildeten Rahmschicht in irgend einer Weise der Milchsäuerung entgegenwirkt, wage ich noch nicht zu entscheiden.

Die hier bezüglich der Milchsäuregährung gemachten Beobachtungen stimmen wohl überein mit dem, was mir bis jetzt durch kurze Notizen über Pasteur's Untersuchungen bekannt geworden ist.

---

*) Ueber Sauerstoffabsorption durch Milch siehe Hoppe's Versuche, Chem. Centralbl. 1860, p. 65 ff.

LIV.
Ueber die Einwirkung der Chromsäure auf Ferrocyankalium.

Von

C. D. Braun.

Die oxydirende Wirkung der Chromsäure auf Ferrocyankalium ist eine bereits schon lange bekannte Thatsache. So bemerkt Schönbein*), dass Chromsäure, sowie auch das neutrale und saure Salz dieser Säure Ferrocyankalium unter Abscheidung einer grünlichen Materie in rothes Blutlaugensalz überführe, und E. Davy**) hat auch zuerst das Kaliumbichromat zur maassanalytischen Bestimmung des Ferrocyankaliums benutzt. In saurer Lösung erfolgt auch die Oxydation des gelben Blutlaugensalzes zu rothem ganz vollständig***), anders verhält sich aber die Sache ohne Zusatz einer Säure.

Fügt man zu einer mässig concentrirten Lösung von gelbem Blutlaugensalz tropfenweise eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat, so färbt sich die Flüssigkeit an der Stelle, wo der erste Tropfen einfällt, sogleich dunkelbraun und bei weiterem Zusatze wird die ganze Flüssigkeit dunkelkaffebraun gefärbt und zeigt dann eine schwach alkalische Reaction. Wird dieses Gemisch beider Lösungen nun zur Trockne verdampft, so erhält man unter Entwickelung von etwas Blausäure eine zähe, harzartige Masse, die sich in heissem Wasser fast vollständig wieder auflöst. Der kleine hinterbleibende Rückstand ist eisenhaltig und rührt von zersetztem Ferrocyankalium her. Die abfiltrirte braune Lösung wurde nun wieder durch Eindampfen zur Syrupconsistenz concentrirt und die erkalte Masse auf einem Filtrum längere Zeit mit kaltem Wasser ausgesüsst. Das Fil

*) Dies. Journ. XXX, 145 ff., auch Berzelius' Jahresbericht XXIV, 214.

**) Phil. Mag. (4.) XXI, 214.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. II, 93.

trat enthielt nun Ferridcyankalium, sowie auch neutrales chromsaures Kali, und zeigte ausserdem eine schwach alkalische Reaction. Der braune Rückstand auf dem Filter wurde nun längere Zeit im Wasserbade getrocknet. Der so erhaltene dunkelschwarze Körper besitzt einen glänzenden, muschligen Bruch und wird er noch warm mit einer Nadel oder einem anderen spitzen Gegenstande berührt, so zerspringt er nach allen Richtungen. Zerrieben stellt er ein braungelbes Pulver dar. Seinem ganzen Verhalten zu Reagentien nach, sowie nach der Analyse ist dieser Körper: chromsaures Chromoxyd oder ein Chromoxychromat, welches aber stets durch Zersetzung, des, seine Entstehung veranlassenden, Ferrocyankaliums eisenhaltig ist.

0,4285 Grm. mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen, und die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt gaben 0,238 Grm. Chromoxyd und 0,0272 Grm. Eisenoxyd.

0,857 Grm. verloren beim Glühen 0,299 Grm. an Gewicht, welche Menge auf die eisenfreie Substanz berechnet 36 p.C. beträgt. Der Verlust bestand, wie aus der weiteren Analyse der Substanz hervorgeht aus Wasser und Sauerstoff, welcher durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd erzeugt wurde. Die Chromsäure zeigte sich jedoch nur theilweise reducirt, denn sobald der geglühte Rückstand mit Salzsäure erhitzt wurde, entwickelte sich noch ein deutlicher Geruch nach Chlor. In manchen Producten, so namentlich in diesem zur Analyse verwandten Chromoxychromat, zeigte sich beim Glühen auch ein deutlicher Geruch nach Ammoniak, welches durch Zersetzung vorhandenen Cyankaliums mit dem in der Verbindung enthaltenen Wasser entstanden sein mag.

0,352 Grm. verloren beim Trocknen bei 200—210° C. 0,099 Grm. an Gewicht, gaben also auf eisenfreie Substanz berechnet 30,03 p.C. Wasser.

Sieht man von dem Gehalte an Eisen ab, so besitzt das durch theilweise Reduction der Chromsäure mittelst Ferrocyankaliums erhaltene Chromoxychromat sehr annä-

hernd die Formel: $Cr_2O_3, 4.CrO_3 + 12.HO$ oder typisch ge-
schrieben die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cr_2} \\ \overset{''''}{Cr_4}\Theta_4\end{matrix}\right\}\Theta_3 \quad \left.\begin{matrix}\overset{''''}{Cr_4}\Theta_4 \\ \overset{'''}{Cr_2}\end{matrix}\right\}\Theta_4 \quad + 12.H_2\Theta.$$

		berechnet:	gefunden:
Cr	12	40,84	40,49
Θ	15	31,14	29,48
$H_2\Theta$	12	28,02	30,03
	33	100,00	100,00

Vergeblich waren meine Bemühungen auf angegebenem Wege ein Chromoxychromat von ganz constanter Zusammensetzung und frei von Eisen zu erhalten. In manchen Producten wurde der Gehalt an Chrom etwas grösser und der Gehalt an Eisen etwas kleiner gefunden, in anderen Producten aber auch wieder der Gehalt an Eisen etwas grösser und der Gehalt an Chrom etwas kleiner, als ihn die oben angeführte Analyse angiebt. —

Gegen Reagentien zeigt das erhaltene Chromoxychromat folgendes Verhalten:

Kalilauge nimmt in der Siedhitze daraus Chromsäure auf, und es hinterbleibt eisenhaltiges Chromoxyd. Das frisch dargestellte, ausgewaschene, gelatinöse Chromoxychromat wird hierbei von den Aetzalkalien viel leichter zerlegt, wie das getrocknete.

Concentrirte *Salzsäure* mit dem Chromoxychromat erwärmt, löst dasselbe unter reichlicher Entbindung von Chlorgas zu Chromchlorid auf.

Wasser löst in der Kälte das getrocknete Oxychromat nur wenig auf, es entsteht eine nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, in der Siedhitze zeigt es aber ein grösseres Lösungsvermögen.

Wird das noch feuchte, harzartige (durch starkes Concentriren des Gemisches der Lösungen von Kaliumbichromat und Ferrocyankalium erhaltene) Chromoxychromat andauernd mit heissem Wasser ausgesüsst, so wird ihm hierdurch alle Chromsäure entzogen und es hinterbleibt ein schmutzig grün aussehendes Chromoxyd.

Bei starkem Glühen verglimmt das getrocknete, schwarze hromoxychromat. Auf die Magnetnadel ist es ohne jegche Einwirkung. Das specifische Gewicht ergiebt sich us folgenden zwei Bestimmungen verschiedener Producte n Mittel bei einer Temperatur von 17,5° C. zu 1,907.

I. Gewicht der angew. Substanz	0,907	Grm.
„ des mit dest. Wasser gefüllten Pyknometers	26,353	„
„ des mit dest. Wasser u. der Sub- „ stanz angef. Pyknometers	26,760	„

Das spec. Gew. berechnet sich hieraus zu 1,814.

I. Gewicht der angew. Substanz von einer anderen Darstellung	1,500	Grm.
„ des mit dest. Wasser gefüllten Pyknometers	26,353	„
„ des mit der Substanz und dest. Wasser angefüllten Pyknometers	27,103	„

Das spec. Gew. ist hiernach: 2,000.

Betrachtet man die Einwirkung des Kaliumbichromates f Ferrocyankalium von theoretischem Standpunkte aus, müssten 6 Moleküle Ferrocyankalium durch ein Molel Kaliumbichromat in 6 Moleküle Ferridcyankalium umgetzt werden:

$$6\left(\left\{\begin{matrix}Fe_2\\ Cy_6\\ K_4\end{matrix}\right\}\right)+\left.\begin{matrix}\overset{''''}{Cr_4}\Theta_4\\ K_2\end{matrix}\right\}\Theta_8=6\left(\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{fe_2}\\ Cy_6\\ K_3\end{matrix}\right\}\right)+4.K_2\Theta+\left.\begin{matrix}\overset{''}{Cr_2}\\ \overset{''}{Cr_2}\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Nach dieser Umsetzung würden auf 1 Th. des Kaliumchromates 4½ Th. krystallisirtes Blutlaugensalz kommen. endet man jedoch auch diese Mengen an, so resultirt nie ines Chromoxyd, sondern man erhält immer ein Chromychromat und in der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit t Kaliummonochromat enthalten. Diese Thatsache findet der Beobachtung Boudault's*), dass beim Erhitzen ner Lösung von Chromoxydkali mit Ferridcyankalium gels Blutlaugensalz und Kaliummonochromat gebildet weren, ihre Erklärung.

Es gehen daher bei der Einwirkung von Kaliumbichro-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 353.

mat auf Ferrocyankalium zwei Processe nebeneinander he
einmal wird Ferridcyankalium gebildet unter gleichzeitige
Desoxydation von Chromsäure und das anderemal oxydi
das hierbei resultirende Chromoxyd sich theilweise wiede
zu Chromsäure, wodurch ein Theil des Ferridcyankalium
durch Aufnahme von Kalium in Ferrocyankalium übergeht

$$6\left(\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{fe}_2\\ Cy_6\\ K_3\end{matrix}\right\}\right)+5.K_2\Theta+\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cr}_2\\ \overset{'''}{Cr}_2\end{matrix}\right\}\Theta_3=6\left(\left\{\begin{matrix}Fe_2\\ Cy_6\\ K_4\end{matrix}\right\}\right)+\left.\begin{matrix}K_2\\ \overset{''''}{Cr}_4\Theta_4\\ K_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_2\\ \Theta_2\end{matrix}$$

Lässt man auf 8 Theile krystallisirtes Ferrocyankalium
3 Th. des Kaliumbichromates einwirken, so erhält man di
reichste Ausbeute von Chromoxychromat, und dieses Ve
hältniss entspricht auch folgender Umsetzungsgleichung:

$$6\left(\left\{\begin{matrix}Fe_2\\ Cy_6\\ K_4\end{matrix}\right\}\right)+3\left(\left.\begin{matrix}\overset{''''}{Cr}_4\Theta_4\\ K_2\end{matrix}\right\}\Theta_3\right)=6\left(\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{fe}_2\\ Cy_6\\ K_3\end{matrix}\right\}\right)+\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cr}_2\\ \overset{''''}{Cr}_4\Theta_4\end{matrix}\right\}\Theta_3\\ \left.\begin{matrix}\overset{''''}{Cr}_4\Theta_4\\ \overset{'''}{Cr}_2\end{matrix}\right\}\Theta_4\end{matrix}+6.K_2\Theta$$

Immer enthält aber die von dem Chromoxychromat
abfiltrirte Flüssigkeit, wie schon erwähnt, Kaliummonochro
mat, was erstens aus der durch die Gleichung 2) vera
schaulichten Reduction des gebildeten Ferridcyankaliums
Ferrocyankalium herrühren mag, zweitens aber auch durc
die Einwirkung des entstandenen freien Kalis auf das gleich
zeitig entstehende Chromoxychromat, wodurch diesem ei
Theil der Chromsäure wieder entzogen wird.

Die Entstehung von chromsaurem Chromoxyd wird fe
ner beobachtet, wenn man zu einer Blutlaugensalzlösun
freie Chromsäure in Lösung hinzufügt. Das Gemisch fär
sich hierbei unter Ueberführung von Ferrocyan in Ferridcy
sogleich dunkelbraun, und wenn die Lösungen concentr
sind, so erstarrt das Flüssigkeitengemisch nach einiger Z
zu einer braunen Gallerte. Wird diese in der Wärme m
Alkalien behandelt, so erhält man neben chromsaurem A
kali grünes Chromoxyd. Auch auf Ferrocyanwassers
zeigt freie Chromsäure eine analoge Einwirkung, neben
Entwicklung von etwas Blausäure entsteht eine braune Lö
sung, die chromsaures Chromoxyd enthält. Lässt man K

mbichromat in Lösung auf Ferrocyanwasserstoff wirken, erhält man sogleich eine dunkelbraune, Chromoxychro-it enthaltende Lösung, welche gleichfalls auch durch die tion von Kaliummonochromat auf Ferrocyankalium erzeugt rd. Kaliummonochromat und Ferrocyankalium wirken in sung nicht auf einander ein und einfach aus dem Grunde, il keine in Action tretende freie Chromsäure vorhanden ; auch Anwendung von Wärme vermag hierbei keine rsetzung hervorzurufen. Setzt man zu einem Gemisch r Lösungen von Kaliummonochromat und Ferrocyankalium ie möglichst neutrale Lösung von *Eisenchlorid*, so entsteht r bekannte Niederschlag von Berlinerblau, beim Hinzufü-n von *Eisenchlorür* zu einer Kaliummonochromat und Ferrid-ankalium enthaltenden Lösung entsteht jedoch keine Fäl-ng von Gmelinsblau, sondern ein schmutzig braun aus-hender, aus Chromoxyd, Eisenoxyd und Chromsäure stehender Niederschlag. Entgegen Schönbein's Beo-ichtung kann daher Kaliummonochromat aus Ferrocyan-lium kein Ferridcyankalium erzeugen.

In angesäuerten Lösungen von Kaliumchromat und 'errocyankalium erzeugen Eisenoxydsalze keine Fällung on Berlinerblau, weil eben schon in der Kälte das Ferro-an in Ferridcyan umgewandelt wird. Ja, fügt man auch dem schon mehrfach erwähnten Gemisch der Lösungen on Kaliummonochromat und Ferrocyankalium: Eisenoxyd-lösung, wodurch ein blauer Niederschlag von Berliner-u entsteht, und setzt jetzt tropfenweise Salzsäure hinzu, verschwindet durch Action der freien Chromsäure das standene Berlinerblau wieder, und es resultirt eine dun-braune Lösung. Da daher die Chromsäure, sowohl enoxydulsalze, als auch Ferrocyanmetalle oxydirt, so kann n in einer eisenhaltigen Flüssigkeit, welche freie Chrom-re enthält, weder durch Ferridcyankalium Eisenoxydul, h durch Ferrocyankalium Eisenoxyd nachweisen. Für sen Fall ist nur das Sulfocyankalium, auf welches we-stens in der Kälte Chromsäure keine Action ausübt, ein ectes Reagens auf Eisenoxydsalz.

Aus diesen Versuchen erhellt auch, dass Ferrocyanka-m, *im Vergleich zu freier* Chromsäure oder deren sauren

Alkalisalzen ein ebenso gutes Reductionsmittel ist, wie unter gewissen Umständen die schweflige Säure, der Alkohol, das Stickoxydgas u. s. w. Wie diese, so vermag auch das Ferrocyankalium die Chromsäure theilweise zu desoxydiren, indem hierbei im Wesentlichen die Verbindung resultirt, welche Maus*) beim Zusammenbringen von Chromoxydhydrat mit Chromsäure beobachtet hat.

Viel energischer zeigt sich die oxydirende Wirkung der Chromsäure auf Ferrocyankalium noch, wenn man beide Körper in der Schmelzhitze des Kaliumbichromats aufeinander wirken lässt. Trägt man z. B. in schmelzendes Kalium-Bichromat in kleinen Portionen trocknes Ferrocyankalium ein, so wird dieses unter Funkensprühen oxydirt und in der Schmelze findet sich dann neben Chromoxyd und den Zersetzungsproducten des Ferrocyankaliums auch Ferridcyankalium vor. —

Wiesbaden, den 5. November 1863.

LV.
Ueber die Einwirkung des Broms auf Glycerin.

Von

L. Barth.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsberichten d. kais. Acad. d. W. zu Wien. 1862, Juli.)

Erhitzt man ein Aeq. Glycerin mit 4 Aeq. Brom mit dem 20fachen Volum Wasser in verschlossenen Gefässen auf 100°, so findet man nach einigen Stunden das Brom verschwunden und die Flüssigkeit entfärbt oder nur schwach gelblich gefärbt. Am Boden des Gefässes liegen schwere

*) Pogg. Ann. Bd. LX, p. 121.

ölige Tropfen, beim Oeffnen entweicht kohlensaures Gas, und man empfindet einen süssen ätherartigen Geruch.

Der ölige Körper ist Bromoform. Trägt man in die, davon getrennte Flüssigkeit feuchtes Silberoxyd bis zur Neutralisation ein, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser aus, zersetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, trennt das Schwefelsilber und dampft ein, so erhält man einen sauren Syrup, aus dem man die Säure dadurch isoliren kann, dass man die Lösung desselben durch eine mit Ammoniak bis zur Trübung versetzte Bleizuckerlösung ausfällt, das Bleisalz auswäscht, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit einengt, dann mit kohlensaurem Cadmiumoxyd sättigt, mit Kohle entfärbt und krystallisiren lässt.

Das Cadmiumsalz schiesst nach kurzer Zeit in warzigen Krystallaggregaten an, die unter dem Mikroskop als Nadeln und Blättchen erscheinen. Es ist nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein und farblos.

Aus diesem lässt sich durch Schwefelwasserstoff die Säure abscheiden, die im Wasserbade eingedampft, einen sauren, auch nach Monaten nicht krystallisirenden Syrup darstellt.

Sie giebt mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, ein schön und leicht in zu Gruppen vereinigten Blättchen krystallisirendes Kalksalz, welches mikroskopisch betrachtet, aus rhombischen Tafeln besteht.

Die Analysen der beiden Salze ergeben, dass die in ihnen enthaltene Säure *Glycerinsäure* ist, womit auch die Eigenschaften dieser selbst im freien Zustande übereinstimmen.

Von den Nebenproducten, der Kohlensäure und der kleinen Menge Bromoform, die ihre Entstehung offenbar einem secundären Processe verdanken, abgesehen, ist demnach die Wirkung des Broms auf Glycerin bei Gegenwart von Wasser im Wesentlichen eine oxydirende, und lässt sich ausdrücken durch:

$$C_3H_8O_3 + Br_4 + H_2O = C_3H_6O_4 + 4.HBr.$$

Schliesst man das Wasser von der Reaction aus, so ist der Vorgang natürlich ein durchaus anderer.

Pelouze hat darüber schon vor langer Zeit eine Mittheilung gemacht, die Gmelin (V, 176) kurz so referirt:

„Glycerin löst viel Brom unter Wärmeentwickelun
„Nach der Sättigung damit in der Wärme scheidet Wass
„unter Aufnahme von viel Hydrobrom daraus ein schwere
„Oel ab, angenehm ätherisch riechend, in Aether und Wein
„geist löslich, aus letzterem durch Wasser fällbar =
„$C_{12}H_{11}Br_3O_{10}$."

Aehnlich wirkt nach Pelouze auch das Chlor, dami einen flockigen weissen Körper von der Formel $C_{12}H_{11}Cl_3O_1$ bildend. Meine Beobachtungen sind in Folgendem zusam mengestellt.

Das Glycerin nimmt, wenn man im Verlaufe der Ein wirkung künstlich erhitzt, etwas mehr als das gleiche Volu an Brom auf.

Das Brom wurde durch einen Tropfapparat zu dem Glycerin gebracht, welches sich in einer tubulirten aufrech stehenden, mit einem Kühlapparate, zum Verdichten de Verflüchtigten, verbundenen Retorte befand.

Beim Eintragen der letzten Antheile wurde der Retor teninhalt in schwachem Sieden erhalten und mit der Brom zugabe so lange fortgefahren, bis Brom als solches abdesti lirte. Während der Reaction entwickelt sich viel Bromwa serstoff und Acrolein. Man findet in der Retorte zwei Flü sigkeiten.

Die untere, schwerere, ist bräunlich gefärbt, die ob beinahe farblos. Die letztere ist fast ganz löslich in Wa ser, und nur eine ganz kleine Menge (bei Anwendung v 20 C.C. Glycerin nicht ganz 1 C.C.) eines schweren sü lich und ätherisch riechenden Oels scheidet sich in Tro chen aus. Im Uebrigen enthält sie fast nur Bromwassers und Acroleïn. Es konnte von dem öligen Producte ka so viel gewonnen werden, dass es durch Destillation u eine Siedpunktsbestimmung zu reinigen gewesen wäre; d Körper ist mit Wasserdämpfen flüchtig, farblos, wurde Chlorcalcium hingestellt und so getrocknet analysirt.

Er stösst bei längerem Sieden etwas Bromwasserst aus, und bräunt sich nach einiger Zeit beim Stehen.

Die Analysen und die Eigenschaften zeigten, dass derselbe Bibromhydrin ist.

$C_3H_6Br_2O$.	Gefunden.
C — 16,50	— 17,33
H — 2,75	— 3,08
Br — 73,39	— 70,75

Das Hauptproduct der Reaction, das schwere braunge-·bte Oel, unter der wässerigen Flüssigkeitsschicht, sollte r Körper sein, den Pelouze erhalten hat.

Die Eigenschaften desselben entsprachen jedoch den ıgaben dieses Chemikers nicht vollkommen.

Sein Geruch ist ein gemischter; man unterscheidet den ıslich ätherartigen der vorhin erwähnten Verbindung ne-n dem stechenden, heftigen des Acroleïns. Die Reaction sehr sauer.

Es ist nicht angegeben, ob sich die Formel von Pe-uze auf ein Oel bezieht, das durch ein besonderes Ver-hren gereinigt war. Da es sich bald zeigte, dass es ährend des Rectificirens für sich, unter Entwickelung von crolein und Bromwasserstoffdämpfen, und Hinterlassung nes kohligen Rückstandes zum Theil zersetzt wird; so ırde zum Vergleich auch eine Analyse des nicht rectifi-rten, blos mit Wasser gewaschenen und über Schwefelsäure ockneten Productes ausgeführt. (Auch beim Stehen er Schwefelsäure erfüllte sich die evacuirte Glocke mit omwasserstoffdampf). Zum Andern wurde das getrock-te Oel destillirt und zur Analyse die mittlere Partie des ctificates verwendet, bei der das Thermometer einiger-assen constant 200° zeigte, während es bis dahin rasch stiegen war, ohne sich einzustellen und auch weiterhin ch bis gegen 230° stieg. Endlich wurde eine andere rtie des Oels mit Wasserdämpfen übergezogen, mit Chlor-cium getrocknet und dann rectificirt.

Die Analysen gaben:

	I. u. II.	III. u. IV:	V. u. VI.
	ht rectificirt, gewaschen nd über Schwefelsäure getrocknet.	Rectificirte Partie von 200°.	Mit Wasserdämpfen übergezogen und dann rectificirt.
C	— 14,52	14,86	14,83
H	— 2,05	2,14	1,84
Br	— 70,49	79,27	67,54

Mit dem Producte von Pelouze verglichen, entspräche

diesem Oel nur ungefähr die Formel $C_6H_{10}Br_4O_5$, w
verlangt:

C 14,9
H 2,0
Br 66,4

die sich zu dem Körper von Pelouze verhielte wi
nächst höheres Bromsubstitutionsglied:

$C_6H_{11}Br_3O_5$, Körper von Pelouze,
$C_6H_{10}Br_4O_5$, neues Product.

Inzwischen fehlt jeder Beweis der Unvermiscl
desselben, es ist wahrscheinlich ein Gemenge, sowie an
theils aus der Annäherung der Zahlen des rectificirte
nicht rectificirten Productes noch nicht folgt, dass sie
dezu identisch sind, denn in einem Punkte weichen
wesentlich von einander ab.

Man bemerkt nämlich leicht, dass das rectificirte
duct beim Behandeln mit Wasser schon in der Kält
Volum etwas abnimmt, und dass kochendes Wasser
an $\frac{1}{4}$ desselben auflösen kann.

Aus dem Wasser erhält man dann eine nicht unbe
tende Menge einer Säure, welche man aus dem nicht
tificirten Oele nur spurenweise bei der gleichen Behand
erhält.

Diese Säure ist nicht Glycerinsäure wie bei
Reaction zwischen Glycerin, Brom und Wasser son
Glykolsäure.

Ihre Gewinnung geschieht am besten in folge
Weise:

Man kocht in einem mit einem aufrecht stehe
Kühlapparate verbundenen geräumigen Kolben das re
cirte Oel 3—4 Mal mit viel Wasser gut aus (eine Opera
die wegen der lästigen Acroleïndämpfe im Freien au
führt werden muss), vereinigt die Flüssigkeiten, filtrir
nach dem Abkühlen durch ein nasses Filter, concentri
durch Abdampfen, sättigt sie mit frisch gefülltem Silber
filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser aus. Die a
laufene Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff zer
die vom Schwefelsilber getrennte Lösung eingedampft,
mit kohlensaurem Kali bis zum Aufhören des Brausens

etzt. Man entfärbt mit Kohle und lässt krystallisiren. In urzer Zeit bilden sich Drusen und Häufchen feiner Naeln von dem, für den glykolsauren Kalk charakteristischen eussern. Nach dem Umkrystallisiren ist das Salz ganz eiss und rein.

Die Analysen der bei 120⁰ getrockneten Substanz von erschiedenen Bereitungen gaben:

$C_2H_3CaO_3$		I. u. III.	II. u. IV.
C	25,26	24,54	25,05
H	3,16	3,45	3,46
Ca	21,05	20,90	21,01

Durch Zersetzen des Kalksalzes mit salpetersaurem ilberoxyd wurde das Silbersalz in flimmernden Blättchen thalten, ganz übereinstimmend mit den Angaben von Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 291).

Bei 100⁰ getrocknet gaben 0,4077 Grm. Subst. 0,2405 Grm. Silber.

$C_2H_3AgO_3$.		Gefunden.
Ag	59,01	58,99

Wenn man auf die angegebene Art aus dem rectificirn Producte durch Kochen mit Wasser Glykolsäure abgeschieden hat, behält man noch einen Rest von bromhaltigem el, der sich unter diesen Verhältnissen anscheinend nicht eiter zersetzt. Er wurde mit Chlorcalcium getrocknet und r sich rectificirt, da er noch ziemlich gefärbt erschien. ür die Analyse wurde die mittlere Partie des Destillates rwendet, die zwischen 190⁰ und 200⁰ übergegangen war. ährend des Destillirens entwich wieder viel Bromwasserpff, und der Retorteninhalt bräunte sich und verkohlte zuletzt. Das Destillat roch süsslich ätherisch und zugleich harf wie Bibromhydrin. Die Analyse ergab:

	I. u. II.	III. u. IV.
C	13,06	13,32
H	1,71	1,68
Br	76,67	75,95

So wenig sich dieser Körper, mit Wasser behandelt, t verändern schien, so wurde doch, als man ihn mit Wasr und Silberoxyd kochte, unter Reduction einer gewissen enge *Silber und Bildung* von Bromsilber, eine Lösung

erhalten, aus der nach dem Abscheiden des Silbers mit Schwefelwasserstoff, und Sättigen des sauren Filtrats mit Kalk, neuerdings eine kleine Menge glykolsauren Kalkes krystallisirte.

Die Identität des erhaltenen Salzes mit dem frühern war schon bei einem Vergleiche der äusseren Eigenschaften leicht wahrzunehmen. Eine Kalkbestimmung genügte, sie festzustellen.

0,2744 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,1954 Grm. schwefelsauren Kalk.

	$C_2H_3CaO_3$.	Gefunden.
Ca	21,05	20,95

Offenbar ist auch dieses Oel noch ein Gemenge, und die einfachste und wahrscheinlichste Annahme möchte sein, dass sich bei der Einwirkung des Broms auf Glycerin als Hauptproduct ein Gemisch von Bibromhydrin und Bromessigsäure bildet, welches, wenn man es mit Wasser anhaltend kocht, in Folge der Zersetzung der letzteren, Glykolsäure liefert. Was nach dieser Behandlung zurückbleibt, kann, neben Spuren von Bromessigsäure, vornehmlich Bibromhydrin enthalten, daneben aber auch noch kleine Mengen von Bromoform (das nachgewiesenermassen sich gleichfalls bei der Einwirkung von Brom auf Glycerin bildet), vielleicht sogar Spuren gebromter Producte aus der Propylen- und Allylreihe. Ein Gemenge dieser Art zu trennen wäre aber, besonders bei der verhältnissmässig kleinen Menge die man erhält, fast unmöglich, und eine Formel auf solche Körper auszurechnen, ganz werthlos.

Die Formel, die Pelouze für seinen Körper aufstellt: $C_6H_{11}Br_3O_5$ verlangt in 100 Theilen:

C	17,8
H	2,7
Br	59,5

annähernde procentische Werthe, würde auch ein Gemisch von 6 Aeq. Bromessigsäure und 1 Aeq. Bibromhydrin verlangen:

C	17,1
H	2,3
Br	60,8

Aehnliche Zahlen wie die, oben für das destillirte Oel angegebenen, lassen sich auch auf ein Gemisch von Bromessigsäure und Bibromhydrin, dem etwas Bromoform beigemengt ist, ausrechnen.

Dass die Analysen nur annähernde Resultate geben können, ist sehr begreiflich, weil eben Spuren bromreicherer Nebenproducte sie schon merklich beeinflussen müssen.

Das Resultat dieser Versuche liesse sich dann in Folgendem zusammenfassen:

1) Brom wirkt auf Glycerin bei Gegenwart von Wasser oxydirend. Es entsteht Glylerinsäure und als Nebenproduct Bromoform und Kohlensäure.

2) Bei Ausschluss von Wasser entsteht als Hauptproduct ein bromhaltiges Oel, welches für sich destillirt, und dann mit siedendem Wasser behandelt, reichlich Glykolsäure liefert. Es ist wahrscheinlich, dass diese Säure ihre Entstehung dem Vorhandensein von Bromessigsäure verdankt, die neben Bibromhydrin, dessen Gegenwart auch sonst nachgewiesen ist, einen Gemengtheil dieses Oels ausmacht. Als Nebenproduct bildet sich Acroleïn und vielleicht, wie bei dem ersten Versuche, auch Bromoform. Je nach den angewandten Mengen von Glycerin und Brom können, scheint es, diese Producte in verschiedenen Verhältnissen auftreten, wenigstens lässt sich ein, bei derselben Reaction von Pelouze erhaltenes Product, verglichen mit dem hier beschriebenen, so deuten.

LVI.

Ueber Paranitrobenzoësäure, Parabenzamidsäure und Paraoxybenzoësäure.

Diese drei Säuren, deren Isomerien mit den bezüglichen Säuren durch die Vorsetzsylbe „Para" angedeutet wird, sind zum Theil von *G. Fischer* (Ann. der Chem. u. Pharm.

CXXVII. 137) zum Theil von C. Saytzeff (das. p. 129) untersucht.

Die *Paranitrobenzoësäure* erhielt Fischer aus rohem Nitrobenzol, welches mit verdünnter Natronlauge geschüttelt wurde. Beim Absättigen der Lauge mit Salzsäure fiel die Säure in gelben Flocken nieder. In grösserer Menge erhielt er sie von dem Besitzer einer Anilinfarbenfabrik, welcher sie zufällig bei Verdünnung der zur Nitrirung rohen (toluolhaltigen) Benzols angewendeten Salpetersäure als amorphes Pulver gewonnen hatte. Die mehrmals umkrystallisirte Säure hat einige äussere Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, behält aber eine schwach gelbe Färbung.

Ihre Eigenschaften sind von denen der Nitrobenzoësäure verschieden, aber ihre Zusammensetzung ist dieselbe: $C_{14}H_6NO_8$. Sie krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in Blättchen, sublimirt in Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, im Ueberschuss unter letzterem nicht schmelzend. Sie schmilzt bei 240° C., (die Nitrobenzoës. bei 127° C.) und unterscheidet sich wesentlich in ihren Salzen, namentlich im Kalksalz, und in ihren Zersetzungsproducten von der Nitrobenzoësäure.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt leicht in schönen grossen glänzenden Blättern.

Das *Kalksalz* ist leicht löslich und krystallisirt in zolllangen breiten glasglänzenden Tafeln $\dot{C}aC_{14}H_4(NO_4)O_3 + 9\dot{H}$, die über Schwefelsäure 8 Atom, bei 150° das letzte Atom Wasser verlieren, und über 200° verpuffen.

Das *Bleisalz* scheidet sich in dünnen langen Nadeln aus, die bei 100° aus $\dot{P}bC_{14}H_4(NO_4)O_3$ bestehen.

Das *Silbersalz* krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, die erhitzt verpuffen und in Wasser gekocht sich theilweis zersetzen.

Paramidobenzoësäure entsteht nach Fischer durch langes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die kalte Lösung paranitrobenzoësauren Ammoniaks in concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Die vom Schwefelammon frei gekochte vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit lässt bei Zusatz [von] Säure die Parabenzamidsäure fallen und diese rei-

nigt man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Sie scheidet sich in langen haarförmigen glänzenden Krystallen von gelblicher Farbe ab, die bei 100° aus $\dot{H}C_{14}H_4(NH_2)O_3$ bestehen, bei 197° C. schmelzen und im Wasser ziemlich leicht sich lösen. Die Säure unterscheidet sich von der ihr isomeren Benzamidsäure durch ihre Krystallform, ihre Unveränderlichkeit an der Luft, hat aber mit ihr die Eigenschaft gemein, dass sie sich sowohl mit Basen als mit Säuren verbindet. Unter den letztern Verbindungen zeichnet sich die mit Salpetersäure durch ihre schöne Krystallbildung aus.

Das bekannte Verfahren, Amidsäuren in Oxysäuren umzuwandeln, auf die Parabenzamidsäure angewendet, lieferte Fischer nicht das gehoffte Resultat, die Salicylsäure zu erhalten, sondern es entstand dabei eine derselben isomere Säure, welche Saytzeff gleichzeitig auf anderem Wege darstellte. Diese der Salicylsäure und der Oxybenzoësäure isomere Säure, welche *Paraoxybenzoësäure* genannt ist, erhielt Fischer durch Behandlung einer siedenden Lösung von 1 Th. Paramidobenzoësäure in 120—150 Th. Wassers mit salpetriger Säure in langsamem Strom. Sobald bräunliche Flocken sich abschieden, wurde die Operation unterbrochen, die Flüssigkeit zur Hälfte eingedampft, von dem braunen Harz abfiltrirt und das Filtrat eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in kleinen Krystallen aus, die man mit Thierkohle entfärbt.

Saytzeff gewann die Paroxybensoësäure durch Behandlung der Amidsäure mit Jodwasserstoff in zugeschmolzener Röhre bei 125—130° C. Dabei bildete sich Jodmethyl und die neue Säure, statt deren der Verf. ebenfalls Salicylsäure erwartete, in Anbetracht, dass er die Anissäure für Methylsalicylsäure ansah. Die Reinigung der gefärbten Säure mit Thierkohle lieferte farblose kleine monoklinische Prismen, die in kaltem Wasser wenig ($\frac{1}{126}$), in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht sich lösen, bei 100° Wasser verlieren, dann etwas sublimiren, bei 210° C. schmelzen, aber dabei etwas Phenylsäure ausgeben.

Die lufttrockne Säure besteht aus $C_{14}H_6O_6 + 2\dot{H}$, ihre

Lösung giebt mit Eisenchlorid keine violette Färbung (Unterschied von der Salicylsäure), sondern einen gelben Niederschlag, und von der Oxybenzoësäure unterscheidet sie sich theils durch die Krystallisation, theils durch Wassergehalt, Schmelzpunkt und Zersetzung in der Hitze, besonders aber durch die deutlichen Krystalle ihres Cadmiumsalzes.

Von den Salzen hat Saytzeff folgende untersucht:

Das *Kalksalz* krystallisirt aus der concentrirten Lösung in Gruppen vereinigter Nadeln, die über Schwefelsäure getrocknet aus $\dot{C}aC_{14}H_5O_5$ bestehen.

Das *Barytsalz* ist sehr leicht löslich und hinterbleibt nach dem Verdampfen als krystallinische Masse.

Das *Cadmiumoxydsalz* krystallisirt in grossen Rhomboëdern, $\dot{C}dC_{14}H_5O_5 + 4\dot{H}$, die sich leicht in Wasser lösen.

Das *Silbersalz* fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat als weisser krystallinischer Niederschlag, der sich ziemlich leicht in kochendem Wasser löst und dann in langen Nadeln wieder ausscheidet, bei fortgesetztem Kochen aber sich zersetzt. Die Krystalle bestehen aus $\dot{A}gC_{14}H_5O_5 + 3\dot{H}$.

Die Salze der Alkalien sind sehr leicht löslich und nicht gut krystallisirbar, die der alkalischen Erden und des Zinkoxyds gut krystallisirbar, sämmtlich nicht durch Alkohol aus wässeriger Lösung fällbar. Bleizucker, Zinnchlorür und Kupfervitriol werden durch die neutrale Ammoniaksalzlösung weiss, resp. blaugrün gefällt, der Blei- und Kupferniederschlag lösen sich in heissem Wasser und scheiden sich krystallinisch ab, zersetzen sich jedoch im Kochen leicht.

Bei den Versuchen zur Darstellung der Oxybenzoësäure behufs ihrer Vergleichung mit der Paraoxybenzoësäure hat Fischer dieselbe Erfahrung gemacht wie Griess, dass [illegible] nach Gerland's Vorschrift (s. dies. Journ. LXIII, die Oxybenzoësäure nicht gewinnen lässt. Dagegen er sie, als die krystallisirte schwefelsaure Benzamid- Barytwasser genau zerlegt, das Filtrat zur Krybracht und die dabei ausgeschiedene wenig

gefärbte Amidobenzoësäure auf dieselbe Weise wie oben die Paramidobenzoësäure mit salpetriger Säure behandelt wurde.

LVII.
Zur Kenntniss der Toluylverbindungen.

Das in den Rückständen von der Anilinbereitung in den französischen Fabriken enthaltene Toluidin hat E. Sell dazu benutzt, eine Reihe von noch nicht gekannten Verbindungen desselben darzustellen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVI, 153).

Das Toluidin schied der Verf. durch fractionirte Destillation aus dem bei 270° übergegangenen Destillat, indem er den zwischen 180 und 230° aufgesammelten Antheil von 10 zu 10° fractionirte und die einzelnen Fractionen in oxalsaures Salz verwandelte. Das abgeschiedene oxalsaure Toluidin wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, dann durch Kalilauge zersetzt und der ausgewaschene braune Kuchen von Neuem destillirt. Zwischen 198 und 200° ging das Toluidin über und bildete in der Vorlage weisse Krystalle, die allmählich an der Luft sich bräunten.

Sulfotoluidinsäure. Fein zertheiltes Toluidin wird mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht Nordhäuser Schwefelsäure allmählich und vorsichtig übergossen, im Sandbade nach und nach erwärmt, bis die Entwickelung der schwefligen Säure zu heftig zu werden droht und in kaltes Wasser gegossen. Die mit Thierkohle gekochte und filtrirte Lösung giebt bis zur röthlichen Färbung eingedampft beim Erkalten schöne hellgelbe Krystallnadeln der fraglichen Säure. Sie sind ziemlich in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und bestehen, bei 100° getrocknet, aus $C_{14}H_9NS_2O_6$, haben sich also auf folgende Art gebildet:

$$C_{14}H_9N + 2.\dot{H}\dddot{S} - 2\dot{H} = C_{14}H_9NS_2O_6.$$

Ihre in Wasser meist sehr löslichen Salze erhält man am einfachsten durch Behandlung der Säure mit kohlensauren

Basen, einige jedoch, wie das Silbersalz, $C_{14}H_6AgNS_2O_6$, durch Wechselzersetzung. — Das Barytsalz krystallisirt in langsamer Verdunstung in schönen Gruppen von Blättchen.

Aus der Mutterlauge der Säure erhält man Rhomboëder, die vielleicht die Disulfotoluidinsäure sind.

Monotoluylharnstoff scheidet sich aus der erkaltenden Mischung von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Toluidin in weissen Nadeln ab, die bei 100° aus:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_2O_2N_2{}^{H_3}_{(C_{14}H_7)}$$

bestehen, also das Analogon des Phenylharnstoffs und anderer zusammengesetzter Harnstoffe sind. Die Krystalle lösen sich fast gar nicht in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Sie schmelzen bei 185° und zersetzen sich in Ammoniak und Bitoluylharnstoff, wahrscheinlich indem zuerst neben letzterem gewöhnlicher Harnstoff entsteht und dieser nachher die bekannten Zersetzungsproducte giebt. Augenscheinlich gebührt diesem Körper der Name Monotoluylharnstoff und nicht dem von Noad so benannten.

Bitoluylharnstoff ist eine weisse krystallinische Masse, $C_2O_2N_2{}^{H_2}_{(C_{14}H_7)_2}$, unlöslich in Wasser, ein wenig in kaltem und leicht in heissem Alkohol löslich. Er ist unzersetzt flüchtig und zerlegt sich mit concentrirter Schwefelsäure in Kohlensäure und Sulfotoluidinsäure. Seine Darstellung, für welche der Monotoluylharnstoff eine sehr unergiebige Quelle ist, gelingt leicht und reichlich, wenn die nachfolgende Verbindung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd gekocht wird.

Bitoluylsulfoharnstoff entsteht, wenn alkoholische Lösung von Toluidin mit Schwefelkohlenstoff bei 80° digerirt wird, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung nachgelassen hat. Nach Abdestillirung des Schwefelkohlenstoffs scheiden sich aus der alkoholischen Mutterlauge weisslichgelbe Krystallmassen aus, die mehrmals umkrystallisirt in ziemlich grosse zugespitzte Prismen übergehen. Diese schmelzen bei 164°, sublimiren unzersetzt, sind unlöslich in Wasser und kaltem

Alkohol, nicht sehr reichlich löslich in heissem Alkohol und besitzen in Lösung einen stark bitteren Geschmack. Die Dämpfe der Verbindung riechen entfernt nach Anisöl. Bei 100° getrocknet ist die Zusammensetzung $C_2S_4(C_{14}H_7)H_2N_2$.

Toluyläthylharnstoff bildet sich bei Einwirkung von cyansaurem Aethyloxyd auf fein zertheiltes Toluidin. Die unter sehr heftiger Reaction entstandene gelbliche Masse krystallisirt man aus stark gewässertem Weingeist kochend um und erhält farblose Krystalle, $C_2O_2(C_4H_5)(C_{14}H_7)H_4N_2$, die in ihren Eigenschaften ganz dem Phenyläthylharnstoff gleichen. Ihre Bildung geschieht durch Addition der Elemente des cyansauren Aethyloxyds zu denen des Toluidins:

$$C_{14}H_7N + C_4H_5O\dot{C}y = C_{20}H_{14}N_2O_2.$$

Toluylsuccinamid und *Bitoluylsuccinamid.* Wenn man gleiche Theile Toluidin und Bernsteinsäure einige Zeit auf dem Sandbade erhitzt, so entweichen Wasserdämpfe und die erkaltete krystallinische Masse giebt an heisses Wasser das Toluylsuccinamid ab, welches beim Erkalten sich in farblosen Krystallen ausscheidet, $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_7)\\(C_8H_4O_4)\end{matrix}\right\}N$. Diese sind unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether und ohne Zersetzung flüchtig.

Das in heissem Wasser unlösliche Bitoluylsuccinamid bildet silbergraue Blättchen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt und bei 100° getrocknet aus $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_7)_2\\(C_8H_4O_4)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ bestehen.

Cyantoluidin, welches Hofmann zuerst beschrieb ohne es analysirt zu haben, ist vom Verf. mit dem voraussichtlichen Ergebniss der Zusammensetzung $(C_{14}H_7)H_2NC_2N$ analysirt worden. Löst man es in überschüssiger Salzsäure, so entsteht nur salzsaures Toluidin, kocht man aber die nur bis zur Neutralität mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung, so erhält man ein weisses Krystallgemisch, welches sich durch kaltes und heisses Wasser in drei verschiedene Theile zerlegen lässt. Ohne diese näher untersucht

zu haben, meint der Verf., dass sich neben Salmiak und salzsaurem Toluidin wahrscheinlich Oxamid, Monotoluyl- und Bitoluyloxamid gebildet haben werde.

LVIII.

Ueber die salpetrigsauren Salze.

Das vom W. Hampe (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXV, 334) mitgetheilte Resultat seiner Untersuchungen über salpetrigsaure Salze ist etwas später veröffentlicht als die Abhandlung Lang's (s. dies. Journ. LXXXVI, 295) und ohne von dieser Kenntniss zu besitzen. Es stimmt vielfältig mit den Beobachtungen Lang's überein und wir heben daher im Nachfolgenden hauptsächlich das Abweichende Beider hervor.

Die Darstellung des *salpetrigsauren Kalis* bewerkstelligte der Verf. nach Stromeyer's Methode, indem er die Lösung mit äusserst verdünnter Schwefelsäure neutralisirte, bis zur Oelconsistenz abdampfte, von den Krystallen des Kalisulfats und Nitrats abgoss und mit dem 1½ fachen Volum 90proc. Weingeists schüttelte. Von den hierbei gebildeten drei Schichten beseitigte man die oberste (wässriger Weingeist), und filtrirte die mittlere ölige von der untersten (Salpeter- und Kalisulfatkrystallen) ab. Das Filtrat wurde eingedampft und lieferte das salpetrigsaure Salz als feines Krystallmehl, welches in Wasser gelöst und im Vacuo verdunstet undeutlich blättrige Krystalle, $\dot{K}\dddot{N} + \dot{H}$, gab. Die Eigenschaften und Zusammensetzung stimmen mit denen von Lang angeführten überein bis auf die Reaction, die der Verf. neutral, Lang alkalisch nennt.

Das *Natronsalz* stellte der Verf. ähnlich wie das Kalisalz dar, reinigte es aber anders, indem er in die wässrige Abkochung Kohlensäure leitete, eindampfte, vom kohlensauren Bleioxyd, dem Natronsalpeter und Soda abfiltrirte, das Filtrat zur Trockne brachte und mit viel absolutem Al-

ohol auskochte. Aus Wasser schiesst es in Rhomboëdern (Lang: schiefe Prismen) an, die wasserfrei sind und an der Luft zerfliessen (Lang: luftbeständig).

Das *Barytsalz* gewann der Verf. durch Erhitzen von salpetersaurem Baryt in niedriger Temperatur, Ausgiessen der dickflüssigen Masse, Lösen in viel Wasser und Behandeln mit Untersalpetersäure (aus Stärke und Salpetersäure) bis zu schwach alkalischer Reaction. Die Reinigung vollzog man nach Fischer's Methode. Die gelbe Lösung gab, langsam verdampft oder mit Alkohol überschichtet, sechsseitige Prismen mit den von Lang beschriebenen Eigenschaften bis auf die Reaction, die der Verf. neutral, Lang schwach alkalisch angiebt.

Das *Strontiansalz*, wie das vorige bereitet, erhielt der Verf. beim Erkalten der concentrirten Lösung in feinen zerfliesslichen (Lang: luftbeständigen) Nadeln, deren Zusammensetzung er mit Lang als $\dot{Sr}\overset{\cdots}{\bar{N}}$ annimmt, ohne sie analysirt zu haben. Bei langsamer Verdunstung bei 90° bildeten sich luftbeständige Oktaëder, $\dot{Sr}\overset{\cdots}{\bar{N}} + \dot{H}$, die nur wenig in absolutem, leicht in 90proc. Weingeist sich lösen. Beide reagiren gelöst neutral, Lang giebt für sein Salz schwach alkalische Reaction an.

Das *Kalksalz* stimmt in Allem mit dem Lang's überein, das *Magnesiasalz* in den Eigenschaften, nicht aber in der Zusammensetzung $\dot{Mg}\overset{\cdots}{\bar{N}} + 2\dot{H}$; Lang ertheilt ihm 3 At. Wasser.

Das *Nickelsalz* konnte der Verf. nicht, wie Lang, in Krystallen gewinnen, stets zersetzte sich die Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur in ein grünes basisches Salz: $\dot{Ni}_2\overset{\cdots}{\bar{N}}$.

Das *Zinksalz* erhielt man ebenfalls nur als basisches $\dot{Zn}_2\overset{\cdots}{\bar{N}}$ in Gestalt weisser unlöslicher Blättchen; ebenso das *Cadmiumsalz*, $\dot{Cd}_2\overset{\cdots}{\bar{N}}$, während das neutrale Cadmiumnitrit nach Lang krystallisirt.

Das *basische Kupferoxydsalz, welches sich in blauen glänzenden Blättchen ausscheidet*, hat die Zusammensetzung: $\dot{Cu}_2\overset{\cdots}{\bar{N}}$.

Von den Doppelsalzen hat der Verf. die Kali-Nickeloxydul-, Kali-Baryt-Nickeloxydul-, Kali-Zinkoxyd- und Kali-Silberoxyd-Verbindung mit gleichem Ergebniss wie Lang dargestellt.

Das *Cadmium-Kali-Doppelsalz*, aus der Mischung beider Constituenten in gelinder Verdampfung gewonnen, bildet zuerst gelbe Würfel, dann rhombische Prismen, welche der Verf. für die von Lang mit $\dot{K}\dddot{N} + \dot{C}d\dddot{N}$ bezeichnete Verbindung ansieht (ohne sie analysirt zu haben). Die gelben Würfel werden beim Umkrystallisiren ganz farblos, sind luftbeständig, wenig in Alkohol, leicht in Wasser löslich, ohne beim Kochen sich zu zersetzen und bestehen aus $2.\dot{C}d\dddot{N} + \dot{K}\dddot{N}$.

Das *Kali-Bleioxyd-Doppelsalz*, welches beim Verdampfen einer mit überschüssigem Kalinitrit vermischten Bleizuckerlösung als Brei nadelförmiger Krystalle sich abscheidet und umkrystallisirt orangegelbe sechsseitige Prismen darstellt, ist luftbeständig, sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslich und besteht aus: $3.\dot{K}\dddot{N} + 4.\dot{P}b\dddot{N} + 3\dot{H}$.

Das *Kali-Kupferoxyd-Doppelsalz* scheidet sich unter der Luftpumpe oder in ganz gelinder Wärme in dünnen Prismen aus, die im durchfallenden Licht dunkelgrün, im reflectirten schwarz aussehen. Sie lassen sich aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisiren, sind jedoch in Lösung, namentlich in höherer Temperatur leicht zersetzlich, wobei das oben erwähnte basische Salz sich niederschlägt. Die Krystalle sind getrocknet völlig luftbeständig, sehr leicht in Wasser, ein wenig in Alkohol löslich und bestehen aus $3.\dot{K}\dddot{N} + 2.\dot{C}u\dddot{N} + \dot{H}$.

LIX.
Notizen.

1) Berichtigungen zu der Abhandlung von F. Crusius: „Ueber die Erschöpfung des Bodens durch Cultur".
(Dies. Journ. LXXXIX, 403.)

Es finden sich in der Abhandlung von Crusius zwei Rechnungsfehler, die übrigens den Inhalt derselben nicht stören:

P. 409, Zeile 2 und 5 von oben und p. 417, Zeile 4 von unten ist das Wort „*jährlich*" zu streichen. Es sind, wie Tabelle II es ausweist, die 5jährigen Durchschnittsernten von 1826—1830 und von 1856—1860, nicht die einjährigen mit einander verglichen.

Corrigirt man diesen Fehler, so tritt der Einfluss der Erschöpfung des Bodens durch Cultur noch schärfer hervor. Denn die 49 Ctr. Phosphorsäure, welche p. 417 unten ganz richtig als „*jährlicher*" Verlust angegeben worden sind, sind also nicht der Erfolg einer Steigerung der Ernte auf 4500 Schock Garben und 3000 Scheffel Körner mehr, sondern von einem Fünftel dieser beiden Zahlen, und dabei schon verliert also der Boden jährlich 49 Ctr. Phosphorsäure.

Ferner beträgt die Summe Kali in Tabelle IV, p. 413 nicht 674,87, sondern 707,81. Es ist offenbar beim Addiren der Zahlen statt 36,60 der letzten Zeile die rechts daneben stehende aus der mit Kieselsäure überschriebenen Spalte 3,66 genommen. In Folge dessen beträgt also auch auf p. 416 die Kalivermehrung nicht 444 Ctr., sondern 411 Ctr. Es kommt bei dem Zweck der Berechnung wenig auf diese Aenderung an, da die berichtigte Differenz den Sinn der Schlussfolgerungen nicht ändert.

---

2) Reduction des Eisenchlorids durch Platin, Palladium und Gold. Reduction der Chlorüre des Golds und Palladiums durch Platin.

Béchamp und Saintpierre haben (dies. Journ. LXXXIV, 382) gezeigt, dass das Eisenchlorid beim Kochen mit Platin zu Chlorür reducirt wird. Diese Beobachtung veranlasste C. Saintpierre (Compt. rend. t. LIV, p. 1077) zu Versuchen über das Verhalten des Eisenchlorids zu den dem Platin ähnlichen Metallen wie Palladium und Gold.

0,14 Grm. Palladium, durch Glühen des Nitrats erhalten, wurden mit Eisenchlorid gekocht und zur Vermeidung einer Zersetzung des Eisenchlorids durch blosses Kochen, wie sie Personne in concentrirter Lösung beobachtete, eine verdünnte, schwach saure Lösung angewendet und dieselbe stets auf dem gleichen Volumen erhalten*). Zum Vergleich wurde gleichzeitig eben so viel Eisenchlorid für sich gekocht. Nach ½ Stunde war durch das Palladium eine bemerkbare Reduction bewirkt worden, und nach 1 Stunde war alles Palladium gelöst; die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt gab 0,10 Grm. Palladium. Das für sich allein gekochte Eisenchlorid war unverändert geblieben.

Um sich zu überzeugen, ob das Palladium nicht etwa durch die geringe Menge der zugesetzten Salzsäure gelöst worden war (Palladium löst sich leicht in concentrirter Salzsäure) kochte der Verf. 0,011 Grm. Palladium mit ziemlich verdünnter Salzsäure, beobachtete aber nach 4—5stündigem Kochen keine Einwirkung, während nach nunmehrigem Zusatz von sehr verdünntem Eisenchlorid und 7—8stündigem Kochen wieder alles Palladium gelöst wurde.

Gold greift das Eisenchlorid nur sehr langsam und sehr schwer an; blattförmiges Gold sowohl als pulverförmiges gab nur Spuren von Reduction.

Die reducirende Wirkung dieser 3 Metalle ist also eine

---

*) Vollkommen neutrale sehr verdünnte Eisenchloridlösung zersetzt sich bekanntlich nach Béchamp beim Kochen unter Abscheidung von unlöslichem basischen Oxychlorür.

sehr verschiedene, und es ist auffallend, dass das Palladium ein in Salzsäure lösliches Metall weniger reducirend wirkt als Platin und selbst als Gold.

Nach diesen Erscheinungen war zu vermuthen, dass das Platin auch dem Goldchlorid und Palladiumchlorid das Chlor zu entziehen vermag. Der Verf. erhitzte deshalb Platin mit diesen Chloriden in verschlossenen Röhren, um den Einfluss des Staubes der Luft zu umgehen auf 100°. 1,177 Grm. Platinblech wog nach dem Erhitzen mit verdünnter Palladiumchloridlösung während 18—20 Stunden nur noch 1,175 Grm. Es waren also 0,002 Grm. Pt gelöst, und am Boden der Röhre fand sich metallisches Palladium reducirt.

Ein 1,5820 Grm. wiegendes Platinblech während ungefähr 18 Stunden mit Goldchloridlösung gekocht gab keine Fällung, dagegen war das Blech schwach vergoldet, es wog nun 1,5855 Grm. und in der Flüssigkeit war Platin gelöst.

Nach der Gleichung $2.Au_2Cl_3 + 3Pt = 3.PtCl_2 + 4Au$ sieht man, dass die Vergrösserung des Gewichts des Platinblechs, unter Berücksichtigung des gelösten Platins, im richtigen Verhältniss zum reducirten Goldchlorid steht, denn für 300 Pt scheiden sich fast 400 Au ab.

---

3) Darstellung der Wolframsäure und einiger krystallisirter Salze derselben.

Nach H. Debray (Compt. rend. t. LV, p. 287) erhält man leicht wasserfreie und krystallisirte Wolframsäure, wenn man über ein Gemenge aus wolframsaurem Natron und kohlensaurem Natron einen Strom von Chlorwasserstoffsäure gehen lässt. Das im Platinschiffchen befindliche Gemenge wird in einer Porcellanröhre zu lebhaftem Rothglühen erhitzt, und man findet alsdann die Wolframsäure im zuzückbleibenden Kochsalz in Form von rectangulären Prismen oder in Trichtern von dunkelolivengrüner Farbe; erhitzt man bis zur hellen Rothgluth und in raschem Gasstrom, so sublimirt alle Wolframsäure und setzt sich an

den Röhrenwänden in Krystallen von unvollkommener Ausbildung ab.

Die gewöhnliche Wolframsäure bildet gelbliche Krusten aus sehr kleinen durchsichtigen Krystallen bestehend, deren Form aber nicht deutlich zu erkennen ist, während die nach obigem Verfahren dargestellte Säure in ziemlich grossen fast schwarzen und undurchsichtigen Krystallen erhalten wird. Der Unterschied beider scheint aber nur in der Grösse der Krystalle zu liegen, denn wenn man gewöhnliche Wolframsäure in einem raschen Strom von Chlorwasserstoffsäure stark erhitzt, so zeigen die kleinsten Krystalle des Sublimats das Ansehen der gewöhnlichen Wolframsäure, während die grössten Krystalle, von mehreren Millimetern Seitenlänge, ganz das Ansehen der oben beschriebenen haben, und man findet leicht den Uebergang zwischen beiden.

Es zeigt sich also auch hier wie bei Deville's Versuchen über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf amorphe Oxyde, dass die meisten durch dieses Gas in den krystallisirten Zustand übergeführt werden können. Man muss annehmen, dass zuerst bei Einwirkung der Säure auf das Oxyd ein Chlorür und Wasser entsteht, dass beide dann wieder auf einander reagiren unter Bildung von Säure und krystallisirtem Oxyd, und dass die Säure auf das krystallisirte Oxyd weniger einzuwirken vermag als auf das amorphe. Gehen diese Reactionen, wie bei Deville, in einem langsamen Strome vor sich, so bleibt das krystallisirte Product am Orte seiner Entstehung, wird aber durch einen raschen Säurestrom das Chlorid weggeführt, so wird es erst in einiger Entfernung vom ersten Ort der Einwirkung unter Abscheidung von krystallisirtem Oxyd zersetzt. Es ist sogar möglich, dass in Folge des Sinkens der Temperatur durch das Gasgemenge das Gleichgewicht gestört wird, welches in gewissen heissen Theilen der Röhre zwischen dem Wasser, dem Chlorür und der Salzsäure stattfindet, wobei die Säure das Oxyd zu zersetzen strebt, während das Wasser durch Zersetzung des Chlorürs dasselbe wieder zu regeneriren sucht.

Die Eigenschaften der krystallisirten Wolframsäure

sind nicht wesentlich verschieden von denen der gewöhnlichen stark geglühten Säure.

Wird wolframsaurer Kalk gemengt mit Kalk im Chlorwasserstoffstrom erhitzt, so erhält man Krystalle von neutralem wolframsauren Kalk, eingeschlossen von dem entstandenen Chlorcalcium. Das Salz krystallisirt wie die natürliche Verbindung in regulären Oktaëdern und hat die Formel CaO, WO_3.

Der Verf. erhielt auch ein wolframsaures Eisenoxydul, frei von Mangan, durch Erhitzen eines beliebigen Gemenges aus Wolframsäure und Eisenoxyd in einem raschen Strom von Chlorwasserstoff. Man findet an den kalten Röhrenwänden Wolframsäure, magnetisches Eisenoxyd und in vorwiegender Menge schöne glänzende Krystalle einer Oxydulverbindung, die identisch sind mit den Krystallen des natürlichen Wolframs, und in denen also, da sie die Formel FeO, WO_3 haben, alles Mangan, welches sich im natürlichen Mineral findet, durch Eisenoxydul ersetzt ist.

Erhitzt man natürliches Wolfram in einem raschen Strom von Chlorwasserstoff, so wird es vollständig zersetzt, und man findet in dem kälteren Röhrentheile Wolframsäure, Eisenoxyd, Manganoxyd, ja selbst die Chlorüre der beiden letzten Metalle, wenn die Chlorwasserstoffsäure in grossem Ueberschuss vorhanden war, und endlich Krystalle von Wolfram, deren Menge sich in dem Maasse vergrössert, als die Lebhaftigkeit des Stromes abnimmt.

---

4) Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure.

Die schon von Robiquet und Ekman untersuchte Zersetzung der Citronensäure durch Schwefelsäure hat Wilde (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXVII, 170) von Neuem untersucht.

Wenn 2 Th. Schwefelsäurehydrat ($\dot{H}\dddot{S}$) mit 1 Th. getrockneter Citronensäure im Wasserbad erwärmt werden, so entwickelt die braune Masse reichliche Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd (im Atomenverhältniss $5\ddot{C} : 3\dot{C}$) und nach

dem Verdünnen mit Wasser ist der Geruch nach Aceton bemerklich. Die wässrige Lösung des Rückstandes mit kohlensaurem Bleioxyd abgesättigt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und zur Hälfte mit kohlensaurem Baryt gesättigt, lieferte beim Verdampfen bei 40° kleine fettglänzende gelbliche Krystalle, die bei 60—70° getrocknet aus $C_{10}H_7BaS_2O_{10}$ bestanden.

					Berechnet.
C	23,9	22,6			24,2
H	3,1	3,2			2,8
Ba			27,0	27,2	27,7
S			13,3	13,0	12,9

Mit Vernachlässigung des Acetons erklärt der Verf. die Entstehung dieser Säure so:

$$3.C_{12}H_8O_{14} + 4.\dot{H}\ddot{\dot{S}} = 2.C_{10}H_8S_2O_{10} + 10\ddot{C} + 6\dot{C} + 12\dot{H}.$$

Dieses saure in Wasser leicht lösliche und durch Weingeist fällbare Barytsalz, welches sich bei 100° dunkel färbt, auf Platinblech erhitzt wurmartig aufbläht und verkohlt, giebt mit Barytwasser neutralisirt eine klare Lösung, die beim Erwärmen sich trübt und im Kochen unter Abscheidung kohlensauren Baryts sich zerlegt.

Dampft man die Lösung ein, so setzt sie beim Erkalten feine Nadeln ab, die von der braunen Mutterlauge durch Weingeist befreit völlig weiss werden und bei 100° eine blättrige leicht zerreibliche neutrale Masse darstellen. Diese löst sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist und hat die Zusammensetzung $C_6H_5BaS_2O_8$.

				Berechnet.
C	17,5			17,5
H	2,6			2,4
Ba		33,1	32,9	33,4
S		15,4	15,6	15,6

Die wässrige Lösung des sauren Barytsalzes wird weiss gefällt durch Bleiessig und salpetersaures Quecksilberoxydul, nicht gefällt durch Bleizucker, Sublimat, Höllenstein und Eisenchlorid.

Die wässrige Lösung des neutralen Barytsalzes, mit Kupfervitriol versetzt, giebt aus dem Filtrat einen Brei seideglänzender grüner Nadeln. Fällt man sie mit Schwefelsäure, so ist der Geruch nach Aceton beim Erwärmen nicht bemerklich, wohl aber, wenn die mit Barytwasser gekochte Lösung des sauren Barytsalzes sogleich mit Schwefelsäure versetzt wird.

Die Entstehung der Säure $C_6H_6S_2O_8$ aus $C_{10}H_8S_2O_{10}$ erklärt sich durch Einwirkung des Luftsauerstoffs so:

$$C_{10}H_8S_2O_{10} + 8O - (4\ddot{C} + 2\dot{H}) = C_6H_6S_2O_8.$$

LX.

Mittheilungen aus der neueren Geologie Schwedens.

Von

Prof. **Alexander Müller.**

Bei meinen ausgedehnten Reisen, die ich als Agriculturchemiker seit einigen Jahren durch die schwedischen Provinzen bis nach Jämtland und Ångermanland hinauf gemacht habe, ist es mir aufgefallen, dass die aus einer gewissen Tiefe des Untergrundes zufällig heraufgebrachte thonige Erde die Fruchtbarkeit der Oberfläche in hohem Grade vermehrt und demzufolge wie anderweitig Mergel Verwendung zu finden verdient; es scheint mir sogar der landwirthschaftliche Werth des schwedischen Thonmergels weniger auf dem Kalkgehalt als auf der Natur der darin enthaltenen Silicate zu beruhen*).

Dieser fruchtbare Thonboden ist nicht an einer bestimmten Farbe zu erkennen, obwohl meist umbra- oder rothbraun ist er zuweilen heller oder dunkler blaugrau, beinahe immer besitzt er deutliche Schichtung und wird danach „Schichtenthon" (*hvarflera*) genannt.

Für Darstellung von Ziegelsteinen ist er, als zu mager und kurz, weniger beliebt als der überliegende ungeschichtete Thon; an der Luft verwittert er leicht und zerfällt würflig; durch Regen wird er auf der Oberfläche nicht weisslich, wie anderer magerer Thon, indem er nur wenig (weissen) Quarzsand enthält, der durch die auffallenden Regentropfen bloss gelegt werden könnte. In chemischer Beziehung ist der schwedische Thon im Allgemeinen merkwürdig durch hohen Alkaligehalt, der bis zu 9 p.C. steigt und sonach den der käuflichen Holzasche oder des Granites mit 2 p.C. übertrifft; ebenso durch Reichthum an zeolithartigen Silicaten und mitunter auch an Phosphorsäure.

*) Vergl. *Skaraborgs Läns Tidning* 1860 und Chemischer Ackersmann 1862. p. 83.

Im Vergleich mit den mir bekannten Bodenarten
derer Länder schien mir die Annahme unabweisbar, (
die schwedischen Thone mehr ein Product mechanisc
Zermalmens als chemischer Verwitterung sein müssen*). :
ich weiter hierauf eingehe, dürfte eine kurze Beschreib
der Oberflächengestaltung Schwedens am Platze sein.

Mit Ausnahme der an Norwegen angränzenden]
vinzen erhebt sich das Land in Schweden allmählich
ohne schroffe Steigungen kaum über die unbedeute
Höhe von 130 Meter über die Meeresfläche; es ist
keinen besonders entwickelten Bergketten durchzo
Desto mehr Abwechslung bringen die unzähligen mehr (
weniger einzelstehenden schroff abfallenden Felsenke
welche über das dazwischenliegende Land wie die Schä
(Klippen) der skandinavischen Meere hervorragen.
Gipfel dieser Landschären sind gewöhnlich nicht von E
bedeckt, sondern bestehen aus abgeschliffener und gefu
ter Felsfläche mit wenig Zeichen der Verwitterung.
den Thälern und dem Flächenlande finden wir eine San
lung aller erdenklichen losen Formationen, von gewalti
Felsblöcken und grobem Geröll bis zum feinsten Sand u
Thon, aber keinen Kaolin.

Als Unterlage oder fester Grund unter diesen Gebild
dient ebenfalls abgeschliffener, gefurchter, kaum verwitte
der Fels, der nach seiner mineralogischen Zusammensetzu
in keiner ursächlichen Beziehung zu den aufgelagert
Schichten steht [1]) (siehe Zusätze p. 393).

Unmittelbar auf der Felsplatte findet sich fast über
ein schwaches Lager gröberen oder feineren Geschieb
darüber eine mächtigere Schicht Thon, der seinerseits ı
Sand, Morast, Torfmoor oder See bedeckt ist.

Unter den Geschieben zeigen besonders die glatt
schliffenen „Rollsteine" eine regelmässige Ablagerung
langen nordsüdlich gestreckten „Rollsteins-" und „Sa

---

*) Man findet mitunter in Lehmgruben eingebettete Stü
Gneiss und anderes Feldspathgestein die bei vollkommen erhalte
Contouren zu einem fast nur aus Glimmer und Quarz bestehen
losen Gemenge verwittert sind.

iken"; sie ruhen auf Fels aber erheben sich meist über
ı benachbarten Thon. Die „Trümmersteine" (*krossstenar*)
t unregelmässiger scharfkantiger oder nur wenig abge-
bener Begränzung, als ob sie eben aus dem Steinbruch
nen, finden sich bald zu riesigen Hügeln und Wällen,
ränen gleich aufgehäuft, bald ausgestreut über weite
ichen, bald liegen sie einzeln in Thonlagern und Sand-
ichten, bald unbedeckt an der Oberfläche als erratische
öcke.

Wenden wir uns zurück zu den erdigen Schichten,
ı dem in agriculturchemischer Beziehung wichtigsten
iede der neuesten Formation.

Zunächst der Felsunterlage oder deren seichten Decke
n Geröll und Sand ist der „Schichtenthon" abgelagert;
ssen schiefrige Beschaffenheit ist bedingt durch zwischen-
gende Sandschichten, welche parallel den Contouren der
ls- oder Geröllunterlage laufen und bald aus feinerem,
ld gröberem Material gebildet sind und bald in papier-
ünnen, bald in fingerhohen Lagen mit verschieden dicken
honlagen abwechseln.

Auf diesem Schichtenthon ist ein anderer Thon ohne
utliche Schichtung abgelagert, meist ohne vermittelnden
Übergang. Wegen seiner vorzüglichen Plasticität eignet
sich in hohem Grade für Ziegelfabrikation, bildet aber
nen schweren Ackerboden. In der chemischen Zusammen-
tzung ähnelt er dem Schichtenthon, pflegt aber weniger
Kali zu enthalten und ist nahezu frei von kohlensaurem
alk. Nach der Farbe, welche in der Tiefe gewöhnlich
auschwarz ist (von eingemengtem Schwefeleisen, hydrati-
hem Eisenoxydulsilicat und organischer Substanz) und
ch oben hin, sowie auch beim Liegen an der Luft, licht-
augrau wird, ist dieser Thon „Blauthon" (*Blålera*) genannt
orden.

Vielerorts ist der Blauthon von einem sandigen Thon-
hluff (Gähr- oder Fliessthon) feinem oder gröberem Sand
erlagert. Gewöhnlich findet sich nahe der Grenze des
itergrundes und der Ackerkrume oder Dammerde, unab-
ngig von *der mineralogischen* Zusammensetzung des Bo-
ns *ebensowohl in Thon,* als Sand und Geröll, ein erheb-

licher Gehalt an Eisenoxydhydrat neben dem normalen Gehalt an Eisenoxyd- oder -oxydulsilicat.

Der oben erwähnte Parallelismus der Thon- und Sandschichten ist kein ganz vollständiger, indem die verschiedenen Lager auf einem Querschnitt die grösste Mächtigkeit in der Mitte des Thales zeigen und nach den Seiten hin sich auskeilen; ein ähnliches Verhältniss beobachtet man thalaufwärts mit gleichzeitig abnehmender Feinheit der Gemengtheile.

Obwohl man bei Bohrversuchen in den eben geschilderten Thonformationen oft innerhalb kurzen Abstandes sowohl in der Tiefe als an der Oberfläche das eine oder andere Glied vermisst, so kann man doch dieselbe Formation über weite Landstrecken verfolgen als mit den Sand- und Rollsteinsrücken parallele Streifen von mehreren Meilen Breite und vielfach grösserer Länge, trotz der zwischenliegenden zahllosen kahlen Felskegel, Seen und Wasserrinnen. So trifft man einen chocoladfarbenen geschichteten Thonmergel[2]) entlang der Ostseeküste vom Dalelf bei Gefle bis nach Schonen hin; am westlichen Ufer des Wettersees findet sich ein langer Streifen von röthelfarbenem Schichtenthon; westlich von diesem ist in gleicher Richtung ein umbrabrauner Schichtenthon abgelagert, dem man ebensowohl nördlich vom Wenern in Wermland als südlich in Westgothland begegnet. Der röthelfarbene und umbrabraune Schichtenthon sind frei von kohlensaurem Kalk. An der Westküste Schwedens bis nach dem Wenern hinauf trifft man wieder einen (weniggeschichteten blaugrauen) Thonmergel mit eingestreuten Muschelschalen.

So wenig Zuammenhang auch zwischen den Bestandtheilen der Felssubstanz und den darauf oder daran abgelagerten losen Bildungen wahrgenommen wird, so nahe dürften diese doch der Entstehung nach mit der Oberflächenbeschaffenheit ihrer Unterlage verbunden sein. Beide legen Zeugniss ab von dem einstmaligen Vorhandensein einer *Eisperiode mit mächtigen Gletschern und einer unterseeischen Lage des gegenwärtigen Festlandes.* Die Gletscher haben, wie das jetzt noch in Grönland (im Gegensatz zu Scandinavien?) geschieht, die Erdoberfläche sowohl über als unter dem

Meeresspiegel abgeschliffen und gewaltige Felsmassen und Steinscherben dem Meere zugeführt, welches damals wahrscheinlich vom Eismeer bis nach Mitteldeutschland hinein sich erstreckte und über dem grössten Theil des jetzigen schwedischen Festlandes sich ergoss als ein Kälte bringender Polarstrom zur Ausgleichung der weiter westlich vom mexikanischen Golf zuströmenden Wassermassen!

Je nachdem die mit Felsbrocken beladenen Eisberge weithinaus ins Meer schwammen oder am Festlande und auf Klippen strandeten, bildeten sich auf dem Meeresboden bei dem allmählichen Aufthauen zerstreute erratische Blöcke oder Trümmerfelder [3]) (*krossstensfält*). Eines Theiles bemächtigte sich die Fluth, rundete durch ununterbrochenes Rollen die scharfkantigen Steinscherben und warf sie in langen Rollsteinsrücken am Ufer aus oder setzte sie in breiten Sandbänken im Stauwasser ab. Der feine Getscherschlamm folgte weit hinab mit nach dem Süden [4]).

Als durch fortfahrende Hebung des Landes der Zufluss des Polarwassers allmählich abgeschnitten ward, schränkte ein milderes Klima die Gletscher auf ein immer engeres Gebiet ein und deren Zermalmungsproducte begannen in dem aus dem Polarstrom entstandenen weniger bewegten Binnenmeere, der Ostsee, näher dem Orte ihrer Entstehung sich abzusetzen wie gepochtes Erz in den Schlammfängen der Bergleute! Der feinere Staub der weicheren Mineralien und Gesteinarten, des Feldspathes, Glimmers, der Hornblende, des Thonschiefers, Kalksteins u. s. w. wurde durch die Gletscherwasser und den Wogenschlag weiter hinaus in die See geführt; die gröberen Brocken sanken schneller und näher der jeweiligen Küste zusammen mit den härteren und darum weniger feingemahlenen Quarzkörnern, wenn nicht auch diese Materialien durch reichlicheres Zuströmen von den Gletschern oder durch die stürmische See von Zeit zu Zeit einmal weiter hinausgeschwemmt wurden.

So bildete sich der Schichtenthon, ein Schlämmungsproduct der durch Gletscherthätigkeit mechanisch zermalmten Gesteine, von feinerer Beschaffenheit sowie reicher an Alkali und ärmer an Quarzsand [5]) im jetzigen Tiefland als nach den *Höhen; er* verdient den Namen: Gletscherthon.

Wenn man auch annimmt, dass die aufgeschlämmten Erd- und Sandtheile gleichmässig über dem Meeresgrund gewissermaassen ausgesiebt wurden, so häuften sie sich doch mehr in den Thalstreckungen als auf den Klippen, theils weil sie der Schwerkraft folgend von den geneigten und abgeschliffenen Klippwänden nach der Tiefe glitten, theils weil sie bei der geringsten Strömung des Seewassers einer Aufschlämmung anheimfielen. Letzteres musste in um so höherem Grade statthaben, je seichter das Meer über dem sich stetig erhebenden Lande wurde.

Vergleichsweise hatte bis dahin der Gletscherschlamm sich ruhig und ungestört absetzen können; nur an der Mündung der Eis- oder Wasserströme oder in dem Bett der Meeresströmungen wurde die Ausfällung gehindert oder wenigstens verändert. Eine tiefeingreifende Umschlämmung musste aber eintreten in dem Maasse, als das jetzige Festland, indem es an und über die Meeresfläche stieg, successive in Meeresküste verwandelt und der Meeresbrandung preisgegeben wurde.

Die anströmenden Wogen spülten die dünnere Erd- oder Schlammschicht der auftauchenden Klippen entlang des sich erhebenden Gestades vollständig ab und breiteten sie mit wiederholter Umschlämmung über den tiefer noch unterhalb der Wellenbewegung ruhenden Meeresboden aus, zurücklassend nur den gröberen Sand oder die zufällig eingestreuten grösseren Steine und deren Menge vermehrend durch das vom Wellenschlag landwärts getriebene Gerölle [6]). So geschieht es noch heutigen Tages an der Küste, aber meistens sind hier die ursprünglichen Schlammablagerungen (Gletscherthon) so reichlich mit den späteren Producten der Umschlämmung (Umschlämmungsthon) überdeckt worden, dass sie ausser dem Bereiche der abspülenden Brandung liegen. *In dieser Umschlämmung, welche durch die allmähliche Verwandlung des Meeresbodens in Festland bedingt war, haben wir die Ursache für die Lagerungsverhältnisse der verschiedenen Thone zu suchen, sowie die Erklärung dafür, dass der Thon vielfach von Sand und gröberem Geröll überdeckt* ist. In Betracht der unregelmässigen Oberflächengestaltung, welche dem unterliegenden Felsgerippe

eigen ist, können wir keine vollkommene Gleichmässigkeit in den Diluvialbildungen erwarten. Wenn Schwedens Oberfläche von einer geometrisch vollkommenen schiefen Ebene gebildet wäre, würde sicherlich nicht viel von den losen Gebilden der abspülenden Thätigkeit der Brandung widerstanden haben, allein diese wurde gebrochen und gemildert durch die Schären, mit denen das aufsteigende Land sich fortwährend umgab wie mit schützenden Vorposten [7]).

Ueberall bildeten sich langgestreckte Buchten, welche zum Theil allmählich in Binnenseen übergingen — auf ihrem Boden müssten wir am besten die Geschichte der successiven Ab- und Ueberlagerungen studiren können.

Mit der Erhebung über den Meeresspiegel wurde das Land den Einflüssen der Atmosphäre und der organischen Welt preisgegben.

Wenn Gestein an der Luft liegt, so vereinigen sich dessen Bestandtheile mit Sauerstoff, Wasser und Kohlensäure, es tritt eine chemische Verwitterung ein, demgemäss verwandelt sich der Schwefelkies des Alaunschiefers in Eisenvitriol und Ocher; der Kalk und die Magnesia des Marmors lösen sich in kohlensaurem Wasser und die eingemengten Chlorit- und Talkblätter werden als glimmerähnlicher Sand blosgelegt; Granit zerfällt zu Kaolin und Quarz- und Glimmersand, während kieselsaures Alkali ausgelaugt wird. Die Pflanzenwelt beschleunigt die Verwitterung, indem die Wurzeln die nöthige Nahrung vom Gestein aufsaugen und indem die Pflanzenreste durch Verwesung eine stetige Quelle von Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefel- und Phosphorsäure werden. Ist der Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs abgeschlossen, so erfolgt die Verwesung auf Kosten der Mineralien; der gelöste Eisenvitriol wird als Schwefeleisen ausgefällt, der unlösliche Ocher zu Eisenoxydul reducirt, welches von kohlensaurem Wasser gelöst und fortgeführt wird [8]).

Auch in anderer Richtung wirken die Organismen, sie tragen durch sich selbst zur Vermehrung der Sedimentation bei; die zugeschlämmte Erde wird gemengt mit Muschelschalen (Muschelmergel), mit Kieselpanzern (Infusorienerde) [9]) oder mit Moor und Moosen bedeckt.

Eine scharfe Grenze zwischen den Erdschichten, welche durch die primitive Ablagerung unverwitterten Gletschermehles entstanden sind, und solchen, die der Verwitterung und dem Einfluss der organischen Welt preisgegeben waren, lässt sich nicht ziehen; man muss annehmen, dass die letztgenannten Einwirkungen bereits bei der ersten Umschlämmung eine überwiegende Bedeutung gewonnen haben, und daraus erklärt sich, warum die oberen Thonschichten fetter, zäher und tauglicher für Ziegelfabrication sind, als die unteren (der Schichtenthon), aber zugleich ungünstiger für die Landwirthschaft, mit Ausnahme der Becken, wo sich wegen der geschützten Lage die für Pflanzenleben werthvollen organischen Reste in reichlichem Maasse sammeln und anhäufen konnten.

Bei Durchforschung der Veränderungen, welche die Vorzeit auf der Erdoberfläche hervorgerufen hat, fühlt sich der Mensch versucht, als Ursache eine grössere Energie der Natur für die Vergangenheit anzunehmen, als man jetzt beobachtet, allein man vergisst in der perspectivischen Anschauung dessen, was aus der „Vorwelt“ stammt, allzuleicht die zwischenliegenden Jahrmyriaden in Berechnung zu nehmen. Wahrscheinlich geben die fortdauernden Veränderungen der Erdoberfläche in der Gegenwart denen der Vorzeit nichts nach, obgleich die Felsen nicht mehr durch Gletscher zertrümmert und gemahlen werden; Verwitterung ist an deren Stelle getreten und die Schlämmung im Meere ist abgelöst worden von der Schlämmung durch Meteorwasser.

Jeder Regenschauer löst unermessliche Mengen Verwitterungsstaub von der Erdoberfläche und führt sie von der Höhe nach der Tiefe; in dem Maasse als die Regentropfen in immer weiteren Rinnen zu Bächen und Flüssen sich vereinigen, gräbt das Wasser seine Furchen in früher gebildete Ablagerungen und begnügt sich nicht blos mit Aufschlämmung von Thon und Sand, sondern wälzt auch grössere Blöcke vor sich her, um sie im Stauwasser abzusetzen, sei es in Landseen oder dem Meere. Hier arbeitet die Natur an der Ausfüllung tiefer Becken; dort durchbricht ein Bergsee seine Dämme[10]) — in beiden Fällen

nimmt die Wasserfläche ab und das feste Land erobert ein neues Gebiet für seine Einwohner. In gleicher Weise wirkt die wohlconstatirte fortdauernde Hebung des Festlandes über die Meeresfläche [11]).

Zusätze.

1) *Die Unabhängigkeit der Erdschichten von der Zusammensetzung der Felsunterlage* lässt sich am Leichtesten durch die Ab- oder Anwesenheit von kohlensaurem Kalk in den auf kalkhaltigem oder kalkfreiem Gestein ruhenden Erdschichten erkennen. Reicher Thonmergel findet sich über Strecken ausgebreitet, in denen nur granitische Gesteine auftreten; die in diesen vorkommenden Urkalkstöcke haben nichts mit dem Kalkgehalt der auf ihrer abgeschliffenen Oberfläche abgelagerten Erde gemein; höchstens trifft man ihre Bestandtheile als Trümmergestein oder Kalksand in den isolirten granitischen und quarzigen Sandrücken eingemengt. Umgekehrt ist silurischer Kalkstein mit granitischer Erde ohne merkbaren Gehalt an kohlensaurem Kalk bedeckt, wofern nicht dieser von eingebetteten Muschelschalen herrührt.

2) *Der Kalkgehalt des geschichteten Thonmergels* rührt höchst wahrscheinlich nahezu ausschliessend von gemahlenem silurischen Kalk her. Darauf deutet das Vorkommen von Schieferfragmenten sowie von grösseren Kalksteinstücken. Letztere sind meist kuglig oder scheibenartig rund geschliffen und ähneln bei flüchtigem Betrachten Thonmörtel, der auf eine harte Unterlauge aufgetropft und erhärtet ist. Man nennt sie *Hexenspiele* (*Marlekar*, woraus corrumpirt *Mallrickar* geworden ist).

Die sehr charakteristische *Chokoladfarbe des geschichteten Thonmergels* scheint durch Mischung von rothem wasserfreien Eisenoxyd, wie solches aus verwittertem Eisenspath entsteht und meist die Verwitterungserde der Kalkgebirge färbt und von blaugrünem Eisenoxydoxydulhydrat oder Schwefeleisen u. s. w. bedingt zu sein. Nach dieser Farbe und der physikalischen Beschaffenheit kann der geschichtete Thonmergel erkannt werden, wenn auch der kohlensaure Kalk im Laufe der Zeit ausgewaschen worden ist.

3) *Die Trümmerfelder* machen einen nicht unbedeutenden Theil des schwedischen Festlandes aus; am grossartigsten sind sie in Kronobergslän entwickelt. Sie bestehen fast durchgehends aus Bruchstücken harter Silicatgesteine. Die Hohlräume sind meist durch gröberen oder feineren Sand ausgefüllt. Im gröberen Sand walten Quarzkörner vor, während der feinere Sand reich an Feldspath ist und nach seiner chemischen Zusammensetzung nicht wesentlich vom Schichtenthon abweicht.

4) *Der stetige Zusammenhang des schwedischen Diluvium mit dem Dänemarks und des nördlichen Deutschlands* der von mehreren Forschern bezüglich der gröberen Silicatgeschiebe nachgewiesen worden ist, gilt jedenfalls auch für die erdigen Ablagerungen; so z. B. zeigt der Mergel (Kalkgeschiebe) der Wiesingsinsel im Wettern grosse Aehnlichkeit mit demjenigen von Schonen, Laaland und Holstein. Sollte nicht auch der norddeutsche Löss scandinavischen Ursprungs sein? Der Sund und die Belte sind wohl erst nach Erhebung des Landes über den Meeresspiegel vom Wasser ausgegraben worden, zum Abfluss des Ostseewassers.

5) Die bis jetzt in meinem Laboratorium ausgeführten *Analysen schwedischer Thone und Erdarten* ergeben eine wunderbare Uebereinstimmung mit den von Th. Scheerer durch Untersuchung des sächsischen grauen Gneisses*) erhaltenem Resultate, z. B.:

	Scheerer's Gneiss. Ia.	Brauner Thon von Wermland.	Mergel von Calmarlän**).
Eisenoxyd	6,7 p.C.	5,7 p.C.	7,5 p.C.
Thonerde	15,8 „	15,4 „	14,8 „
Manganoxydoxydul	0,1 „	Spur „	0,5 „
Kalk	2,5 „	2,0 „	2,0 „
Magnesia	2,0 „	1,7 „	1,9 „
Kali	4,8 „	3,9 „	4,8 „
Natron	2,1 „	3,0 „	1,5 „
Kieselsäure	66,0 „	68,3 „	67,0 „
Geglühte Substanz	100,0 p.C.	100,0 p.C.	100,0 p.C.

*) Vergl. auch Handtke's von A. Stöckhardt mitgetheilte Analysen von granitischem Verwitterungssand in: „Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen“ I, 176.

**) Die Zusammensetzung ist nach den Analysen des Herrn Dr. Eisenstuck, meines Assistenten, berechnet.

. In der Thonerde sind 0,1—02 p.C. Phosphorsäure (und bis jetzt unbestimmt gebliebene Mengen Titansäure) einbegriffen, der Gehalt des Mergels an kohlensaurem Kalk ist in Abrechnung gebracht worden. Zahlreiche Thonproben enthielten einige Procente mehr Thonerde und Alkali mit weniger Kieselsäure, Kalk und Magnesia; andere (Ackerkrume) waren reicher an Kieselsäure (bis zu 77 p.C.) mit dem entsprechend niedrigeren Gehalt an den übrigen Bestandtheilen (bis herab zu 5,5 p.C. Alkali). Unter allen Bodenarten, deren Analysen mir bekannt geworden sind, hat nur der (Gletscher?) Schlamm der Nolla*) einen dem der obigen Bodenarten nahe kommenden Alkaligehalt (4,4 p.C.) Concentrirte Salzsäure zieht aus den schwedischen Bodenarten aus: ziemlich alles Eisen, Calcium und Mangan; ungefähr ein Drittel der Thonerde, der Magnesia und des Kali sowie $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$ p.C. Kieselsäure, von welcher doch danach 12—18 p.C. in Soda gelöst werden. Das Natron bleibt fast ganz im Rückstand.

Wie ich an anderem Orte**) bemerkt habe, kommt das Eisenoxyd in diesen Bodenarten nur ausnahmsweise als Hydrat vor, sondern zum bei Weitem grössten Theil als Bestandtheil *eines Silicates, dem ich mit* Way *und* Eichhorn *bereits seit einigen Jahren den Hauptantheil an der Absorptionsfähigkeit der Ackererden für gewisse Stoffe zuschreiben zu müssen geglaubt habe.* Rautenberg's Versuche sprechen für die Richtigkeit dieser Vermuthung. — Dem alkalireichen sogenannten unlöslichen Rückstande, der bis jetzt bei Bodenanalysen gar sehr vernachlässigt worden ist, wird man bei dessen feiner Zertheilung eine hohe Bedeutung für das Pflanzenleben nicht absprechen können.

Ich beabsichtige, die begonnenen Bodenuntersuchungen, so weit es die verfügbaren Kräfte gestatten, fortzusetzen, Hand in Hand mit geognostischer Beobachtung, hauptsächlich als Hülfsmittel für geognostische Beurtheilung, weniger in Erwartung *directer* Ergebnisse für Pflanzencultur. Um directe Schlüsse von der Analyse auf die Tauglichkeit des

---

*) Henrici, *Journ. für* Landwirthschaft. 1862. p. 533.

**) *Landwirthschaftliche* Versuchsstationen IV, 226.

Bodens für Pflanzenerzeugung zu machen, sind unsere analytischen Methoden, wie sehr man sich auch der Fortschritte des letzten Decenium rühmen mag, noch allzusehr in ihrer Kindheit. Abgesehen von dem Chemismus der diffusibeln und absorbilen Bodenbestandtheile, liegt *die Kenntniss der näheren Bestandtheile der Ackererde* noch im vollsten Dunkel. In qualitativer Beziehung leistet das Mikroskop vortreffliche Dienste, aber die chemische Analyse kann es nie ersetzen. Als ein dringendes Bedürfniss betrachte ich zunächst eine befriedigende Methode, den Quarzgehalt quantitativ bestimmen zu können; vielleicht führt eine Behandlung mit Phosphorsäure (oder mit Schwefelsäure nach Al. Mitscherlich's Vorgang) und nachfolgende Extraction mit Soda zum Ziel.

Für Beurtheilung der physikalischen Zertheilung leistet die Bestimmung der Geschwindigkeit, mit welcher die verschiedenen Bodenbestandtheile in Wasser fallen, recht gute Dienste; doch ist es hierbei nöthig, theils während der Schlämmung genauer als bis jetzt üblich, die Strömungsgeschwindigkeit im weitesten Theile des Apparates zu notiren (Wasserdruck und Abzapfungshöhe lehren ohne weitere Angaben gar wenig), theils mit Beobachtung der Zeit und Fallhöhe die Suspensibilität der mit geringster Strömungsgeschwindigkeit abgeschlämmten Theilchen zu messen. Leider aber machen sich dabei die Unterschiede des specifischen Gewichtes und mehr noch der Oberflächengestaltung als incommensurable Grössen geltend!

Will man aus den jetzt vorliegenden analytischen Resultaten, die bei Untersuchung der schwedischen Bodenarten gewonnen worden sind, praktischen Nutzen ziehen, so dürfte derselbe darin gefunden werden, dass kaum irgendwo ein besseres Material für Moorcultur und Wiesendüngung anzutreffen sein möchte; dass der Landwirth für alle Zeiten vor einer unheilbaren Verarmung seiner Felder an Alkali und löslicher Kieselsäure sicher gestellt ist; dass ein zeimlich magerer Thon bei richtiger Brennung doch haltbare Ziegel liefern kann; dass der schwedische Thon für Fabrication von Cement, Bouteillenglas und selbst Alkalicarbonat sich empfiehlt.

6) Für *die Entstehung von Rollsteinrücken* gewährt die Chesilbench, welche die Insel Portland mit dem englischen Festlande bei Weymouth verbindet ein äusserst lehrreiches Beispiel.

Dass die allmähliche Erhebung einer seitlich mit Thon bedeckten Sand- oder Rollsteinbank an und über die Meeresfläche *ein gegenseitiges Ineinandergreifen und Einkeilen* dieser Gebilde veranlassen müsse, dürfte eine naheliegende Vermuthung sein.

7) Die Gegenden von Schweden, welche offener für Wogenschlag gelegen haben, zeichnen sich in der That durch *Sandflächen* aus; die Sandbedeckung der norddeutschen Ebenen scheint auf ähnliche Weise erklärt werden zu müssen.

8) Von dem *verwitterungsgünstigen Einfluss der Pflanzenreste* legt die Beschaffenheit der von Torfmooren bedeckten Steine und Sandkörner ein sprechendes Zeugniss ab. Die ersteren sind von einer ausgebleichten losen Verwitterungsrinde umgeben; die letzteren, wofern sie aus Feldspath und ähnlichen Mineralien bestanden, erscheinen unter dem Mikroskope als zerfressene lose Silicatskelette.

Zur Zerstörung der eisenhaltigen Silicate, die im Allgemeinen für Verwitterung sehr geneigt sind, ist vielleicht der bei Fäulniss allzeit entstehende Schwefelwasserstoff von wesentlichem Einfluss, indem er durch Bildung von Sulfuret die Auflösung des Eisens in kohlensaurem Wasser vorbereitet.

Das Eisen muss für einen der am meisten beweglichen Bodenbestandtheile angesehen werden; es ist in steter Wanderung zwischen dem Untergrund und der Oberfläche begriffen.

In Berührung mit organischer Substanz wird das Eisenoxyd bei mangelndem Luftzutritt in lösliches Oxydulcarbonat verwandelt (bisweilen nach intermediärer Bildung von Schwefeleisen), welches mit dem meteorischen Wasser versinkt und bald in eisenhaltigem Drain- oder Quellwasser wieder zu Tage kommt, bald nur mit der Bodenfeuchtigkeit oder dem Grundwasser in der trocknen Jahreszeit nach der Oberfläche hinwandert, bis es durch den von Oben eindringenden atmosphärischen Sauerstoff wieder ausgefällt wird. Hierfür ist besonders Sand und Schichtenthon günstig, zu-

mal wenn diese aus mechanisch zerkleinerten Gesteinen entstanden sind.

Wenn nicht überall, so möchte doch vielerorts aus dem Angeführten erklärt werden können, warum dünne Baumwurzeln (in dem feinen Sand der Flussufer) allmählich durch Eisenocher petrificirt werden; warum der Untergrund in Thonböden zunächst der Ackerkrume reich an Eisenocher ist; warum Haidesand unter der schwarzen Dammerde fast weiss erscheint, gleich darunter aber stark rostfarben ist; warum anderweitig der Untergrund von Sand- oder Schuttboden mit Sumpferzschollen*) von oft ganz ansehnlichem Gewicht angefüllt ist. Ich bin selbst versucht zu glauben, dass der grösste Theil des aus Seen aufgefischten Sumpferzes auf dem Festlande gebildet und von da durch Wasser herausgeschlämmt worden ist. Der günstige Einfluss des Bodenbrennens mag mitunter auf Bildung des indifferenten wasserfreien Eisenoxyds aus pflanzenfeindlicherem Hydrat beruhen.

9) Schweden ist reich an mächtigen Lagern von *Muschelmergel*, der mit wenig Silicateinmischung zum Theil von Salzseethieren, theils von Süsswassermollusken gebildet ist und noch fortwährend gebildet wird. Sein landwirthschaftlicher Werth ist bei Weitem geringer als der guten Thonmergels.

Auch sogenannte *Infusorienerde* gehört nicht zu den Seltenheiten, sowohl in (zum Theil trocken gelegten) Sümpfen als unter Torfmooren auf kalkarmem Gebiete. Das massenhafte Auftreten an letzterem Platze ist wohl kein directer Beweis dafür, dass die kieselreichen Organismen daselbst besonders günstige Bedingungen für ihre Entwicklung gefunden haben, sondern beruht vielmehr darauf, dass die früher reichlich dazwischen gelagerte organische (Torf-) Substanz allmählich aufgelöst worden ist.

10) Manche derartige *Durchbrüche* haben in historischer Zeit stattgefunden, z. B. der des Ragundasees in Norrland. Jedenfalls hat auch der Mälar mehrmals die quervorliegenden Sandrücken durchbrochen. Die Wirkungen dieser

*) Prof. Wicke macht auf ähnliche Vorkommnisse in der Lüneburger Haide aufmerksam.

partiellen Ueberschwemmungen sind an den gestörten und unregelmässigen Lagerungsverhältnissen der losen Erdbedeckung unterhalb der durchbrochenen Dämme deutlich erkennbar.

11) Man schätzt die Erhebung des Festlandes, z. B. bei Stockholm auf 0,6 Meter in 100 Jahren; wo in historischen Zeiten für (kleinere) Schiffe offene Wasserstrassen gewesen sind, ist jetzt trocknes Land. Südlich von Stockholm ist die Erhebung geringer.

LXI.

Ueber den Nachweis der Thonerde mittelst Carminsäure und über das Verhalten verschiedener carminsaurer Salze zu einigen Reagentien.

Von

C. Luckow in Deutz.

In einer früheren Mittheilung: „die Anwendung der Cochenilletinctur in der Alkali- und Acidimetrie“, Band LXXXIV, p. 424 dies. Journ., führte ich bereits an, dass, wenn man Cochenilletinctur zu den Lösungen neutraler Thonerdesalze setzt, oder wenn man alkalische mit der Tinctur gefärbte Thonerdelösungen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure neutralisirt in Folge der Bildung von carminsaurer Thonerde schön carminroth gefärbte Flüssigkeiten erhalten werden, deren Farbe beim Ansäuern mit einer von den genannten Säuren nicht sofort verschwindet, sondern erst nach einiger Zeit in Orange übergeführt wird.

Dieses Verhalten der Carminsäure zur Thonerde hat für die Anwendung der Cochenilletinctur in der Alkali- und Acidimetrie allerdings den Nachtheil, dass sich namentlich alkalische, thonerdehaltige Flüssigkeiten, z. B. eine *Thonerde-Natron enthaltende* Lösung von calcinirter Soda, nicht

scharf mit Cochenilletinctur titriren lassen, wenn man nicht blaues oder besser violettes Lackmuspapier zu Hülfe nimmt, und nur so lange von der alkalimetrischen Säure zutröpfeln lässt, bis dasselbe deutlich geröthet wird; es bietet aber auf der anderen Seite den Vortheil, selbst Spuren von Thonerde in solchen Lösungen durch eine farbige Reaction zu entdecken.

Dieselbe beruht auf der grossen Verwandtschaft der Carminsäure zur Thonerde und auf der grösseren Beständigkeit der carminsauren Thonerde in verdünnten starken Säuren — namentlich wenn die saure Lösung zum Kochen erhitzt wird, — im Vergleich zu allen übrigen carminsauren Salzen. —

Die in der Cochenilletinctur vorkommende freie Carminsäure ist eine ziemlich starke Säure, die mit der Essigsäure fast gleiche Stärke hat — siehe unten. Sie zersetzt daher die einfach — und doppelt — kohlensauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden in ihren Lösungen in reinem und Kohlensäure haltigem Wasser mit Leichtigkeit, ebenso die gelösten alkalischen Schwefelmetalle, die Cyanüre, überhaupt alle Salze, deren Säure schwächer als die Essigsäure ist.

In solchen Salzen lässt sich mittelst Cochenilletinctur und einer starken alkalimetrischen Säure die Basis maassanalytisch bestimmen, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

6,297 Grm. Borax wurden in 250 C.C. Wasser gelöst. 10 C.C. dieser Lösung, enthaltend 0,2518 Grm. Salz und darin 0,0410 Grm. Natron, erforderten in drei Versuchen genau 1,3 C.C. Normalschwefelsäure, die 0,0403 Grm. Natron entsprachen. Wurde der Versuch mit Lakmustinctur angestellt, so waren 1,4 C.C. Säure, entsprechend 0,0434 Grm. Natron, erforderlich, um die zwiebelrothe Farbe in der Lösung herzustellen.

5,282 Grm. phosphorsaures Natron (HO, 2.NaO, PO_5 + 24 aq.) wurden ebenfalls in 250 C.C. Wasser gelöst. Von dieser Lösung erforderten 10 C.C., enthaltend 0,2113 Grm. Salz und 0,0367 Grm. Natron, in drei Versuchen 0,6 C.C. Normalsäure, welche 0,0186 Grm. Na-

tron entsprechen. Man ersieht hieraus, dass schon die Carminsäure im Stande ist, das eine nur schwach gebundene Aequivalent Natron der Phosphorsäure zu entziehen. Unter Anwendung von Lakmustinctur wurde ganz dasselbe Resultat erhalten. Setzt man daher Cochenilletinctur zu den Lösungen solcher Salze, so nehmen dieselben, je nach ihrer Concentration, violett-carminrothe bis dunkel-violette Färbungen an, aber beim Zutröpfeln von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure geht diese Farbe, sobald die Basis oder, wie beim phosphorsauren Natron, ein äquivalenter Theil derselben von der stärkeren Säure gebunden worden ist, in Orange über. Diese orangene Farbe der verdünnten freien Carminsäure erleidet daher auch keine Veränderung bei Zusatz von etwas Cochenilletinctur zu den Lösungen oder unlöslichen Niederschlägen derjenigen neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden, deren Säure stärker ist als die Carminsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Jodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Oxalsäure, (Weinsäure) — weil in diesem Falle sich kein carminsaures Salz bilden kann. Dieselbe orangene Färbung nehmen auch die Lösungen der sauren Salze der vier letztgenannten Säuren, so wie die Lösungen aller freien Säuren bei Zusatz der Tinctur an, welche die Farbe der Carminsäure nicht zerstören. Concentrirte und auch schon mässig verdünnte Salpetersäure, salpetrige Säure, die Salzbildner und ihre Sauerstoffsäuren zerstören dieselbe schnell.

Besondere Beachtung verdient das Verhalten der Carminsäure zu den essigsauren Salzen.

Setzt man Cochenilletinctur zu den verdünnten Lösungen der essigsauren Alkalien, so erhält man violett-carminroth gefärbte Flüssigkeiten, auch wenn die Lösung etwas freie Essigsäure enthält. Lässt man aber in die so gefärbte neutrale Lösung Normalschwefelsäure unter Umrühren zutröpfeln und erhöht auf diese Weise nach und nach ihren Gehalt an freier Essigsäure, so tritt ein Punkt ein, wo die ursprüngliche Farbe anfängt in Orange überzugehen, auch wenn noch unzersetztes essigsaures Salz sich in der Lösung befindet. Die hierauf bezüglichen Versuche zeigten, dass dieser Punkt dann einzutreten beginnt, wenn durch die

Normalsäure etwa die Hälfte des essigsauren Salzes zersetzt worden ist und sich auf 1 Aeq. freie, 1 Aeq. gebundene Essigsäure in der Lösung vorfindet, grade als ob das vorhandene essigsaure Salz die Wirkung der freien Essigsäure auf das carminsaure Salz bis dahin abgeschwächt hätte.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Carminsäure die essigsauren Alkalien zersetzt, dass diese Zersetzung auch dann noch eintritt, wenn die Lösung des essigsauren Salzes eine gewisse Menge freier Essigsäure enthält, dass aber grössere Mengen der letzteren die Bildung des carminsauren Salzes verhindern und das gebildete zersetzen.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die essigsauren Salze der alkalischen Erden und einiger schweren Metalloxyde, wenn sie in verdünnten Lösungen mit Carminsäure zusammentreten. Die hierbei erhaltenen Flüssigkeiten besitzen mehr oder minder eine ins Violette übergehende carminrothe Farbe, während die concentrirten Lösungen dunkel violette Farben annehmen, und gleichgefärbte Niederschläge darin erhalten werden.

Aus diesem Verhalten der Carminsäure und Essigsäure den Salzen der anderen Säure gegenüber lässt sich der Schluss ziehen, dass beide Säuren nahezu von gleicher Stärke sind. Es geht ferner daraus hervor, dass, wenn man freie Essigsäure mit Cochenilletinctur und Kali bestimmen will, man von dem letzteren so viel zusetzen muss, bis die carminrothe Farbe der Lösung in eine violett-carminrothe übergegangen ist, die bei weiterem Zusatz von Kali nicht mehr an Intensität zunimmt, ein Zeichen, dass sich freies Kali in der Lösung befindet. Durch Abzug von 0,05 bis 0,1 C.C. von dem verbrauchten Volumen des Kalis erhält man dann die Menge des letzteren, welche zur Sättigung der Essigsäure erforderlich war.

Mit Bezug auf die Thonerdereaction muss ganz besonders hervorgehoben werden, dass dieselbe mit der in neutralen Lösungen der essigsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden bei Zusatz von Cochenilletinctur und etwas verdünnter Salz- oder Schwefelsäure oder in der schwach essigsauren Lösung der genannten Salze eintretenden leicht verwechselt werden kann, indem auch in solchen Lösungen

eine carminrothe Färbung bei Gegenwart von freier Säure — Essigsäure — erhalten wird.

Diese Täuschung kann jedoch nicht eintreten, wenn die Lösung des essigsauren Salzes vor dem Zusatz der Cochenilletinctur mit *viel* Essigsäure angesäuert wird, welche die Bildung des carminsauren Alkalis, nicht aber die des Thonerdesalzes verhindert. —. Siehe über den Nachweis der Thonerde in sauren Lösungen.

Aehnlich wie die essigsauren verhalten sich alle diejenigen neutralen Salze, welche durch die Carminsäure zersetzt werden und deren durch eine stärkere Säure freigemachte Säure das blaue oder violette Lakmuspapier röthen, wie z. B. die wein- und citronensauren Salze. Diese Salze geben jedoch in bedeutend geringerem Grade als die essigsauren zu Täuschungen Veranlassung, weil schon eine bedeutend geringere Menge freier Wein- oder Citronensäure genügt, das entstandene carminsaure Salz zu zersetzen und seine Bildung zu verhindern.

Sind daher in einer auf geringe Spuren von Thonerde zu prüfenden, neutrale Salze der Alkalien und alkalischen Erden enthaltenden Lösung — die Anwesenheit sehr geringer Mengen eines neutralen Thonerdesalzes in einer solchen Lösung wird sich durch blaues Lakmuspapier nicht erkennen lassen — essigsaure, weinsaure, citronensaure, überhaupt ähnlich sich verhaltende Salze vorhanden, so säuert man vor dem Zusatz von Carminsäure mit viel Essigsäure an und erkennt die Thonerde in der stark sauren Lösung schon in der Kälte an dem langsamen Eintreten und Bestehenbleiben der carminrothen Farbe — siehe unten, — oder man wandelt die essigsauren Salze in salzsaure um und schafft die nicht flüchtigen organischen Säuren durch Eindampfen und starkes Glühen des Rückstandes unter Zusatz von kohlensaurem Natron fort. Das letztgenannte Verfahren empfiehlt sich dann ganz besonders, wenn ausser den alkalischen Erden auch Oxyde des Eisens, überhaupt Oxyde der schweren Metalle von der Thonerde zu trennen sind. In dem in kohlensäurefreiem Wasser löslichen Theile des geglühten Rückstandes lassen sich dann geringe *Spuren von Thonerde nach* einem für die alkalischen Thon-

erdelösungen unten angegebenen Verfahren leicht nachweisen.

Es ist schon oben bemerkt worden, dass concentrirte und mässig verdünnte Salpetersäure, salpetrige Säure, Chlor, Jod und ihre Sauerstoffsäuren die Farbe der Carminsäure zerstören. Die Salze der genannten Säuren, sowie sie selbst sind daher nebst den Salzbildnern vor dem Zusatz von Carminsäure und der Prüfung auf Thonerde aus der Lösung zu entfernen; die erstgenannten in so weit, als sie von concentrirter Essigsäure und verdünnter Salz- oder Schwefelsäure zersetzt werden.

Ebenso müssen die Oxyde des Eisens — Manganoxydulsalze trüben die Reaction nicht — wenn sie nicht in sehr geringer Menge vorkommen, aus der Lösung vorher entfernt werden, weil ihre carminsauren Salze die reine Farbe des Thonerdesalzes selbst in stark sauren Lösungen verdecken und daher die Thonerdereaction beeinträchtigen.

Mit Ausschluss der letztgenannten Körper lässt sich die Thonerde mit Leichtigkeit in ihren neutralen, sauren und auch in alkalischen Lösungen, wenn man letztere vorher in neutrale oder saure überführt, bei Anwesenheit von Salzen oder Alkalien und alkalischen Erden, von Manganoxydul und geringen Mengen der Oxyde des Eisens nach einem der nachstehend angegebenen Verfahren mit Carminsäure erkennen.

Hat man eine neutrale, selbst sehr verdünnte Lösung eines Thonerdesalzes und setzt etwas Cochenilletinctur hinzu, so färbt sich die Lösung beim Umschütteln oder Umrühren in der Kälte schön carminroth und diese Färbung verschwindet bei Zusatz von viel Essigsäure selbst bei längerem Stehen nicht; bei Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure geht sie aber, sobald ein gewisses Maass der von im Verhältniss zur Menge der vorhandenen Thonerde überschritten wird, nach einiger Zeit in Orange über. In diesem Bestehenbleiben der carminrothen Farbe, in der stark essigsauren Lösung, und in dem langsamen Verschwinden derselben in der salz- oder schwefelsauren Lösung besteht die in der Kälte auftretende Thonerdereaction, die somit stets in saurer Lösung erkannt wird.

Die Zeit, welche bis zum vollständigen Verschwinden der Reaction erforderlich ist, richtet sich theils nach der Menge der gebildeten carminsauren Thonerde, theils ist sie von der Quantität der zugesetzten Salz- oder Schwefelsäure und von der Verdünnung, welche dieselbe in der Lösung erhält, abhängig. Ich führe beispielsweise hier an, dass wenn man von einer Ammoniakalaunlösung, welche im Liter 1,0 Grm. oder 0,11 Grm. Thonerde enthält, 1 C.C., enthaltend 0,00011 Grm. Thonerde, in einem Platinschälchen oder gut glasirten Porcellanschälchen etwa auf das doppelte Volumen verdünnt, dann 5 bis 6 Tropfen Cochenilletinctur hinzufügt und umschüttelt oder umrührt, die Lösung eine schön carminrothe Färbung annimmt, die nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Normalsäure erst nach etwa einer Viertelstunde anfängt in Orange überzugehen.

Verdünnt man einen Theil der Alaunlösung auf das zehn- selbst zwanzigfache Volumen und erwärmt von dieser sehr verdünnten Lösung 1 C.C., enthaltend 0,000011 Grm. bis 0,0000055 Grm. Thonerde, im Platinschälchen auf dem Wasserbade mit 1 bis 2 Tropfen Cochenilletinctur — mehr davon würde das Eintreten der reinen Carminfarbe verhindern — so tritt die Reaction ebenfalls bei Zusatz von etwas Essigsäure oder 1 bis 2 Tropfen Normal-Schwefelsäure noch sehr deutlich ein. Sie gewinnt an Empfindlichkeit, wenn man die im Platinschälchen erkaltete Lösung vor dem Ansäuern in ein gut glasirtes Porcellanschälchen giesst und hierin ihre Farbe und Dauer beobachtet, und bleibt in der salzsauren oder schwefelsauren Lösung mindestens einige Minuten lang nach dem Ansäuern bestehen, eine genügende Zeit, um 0,00001 bis 0,000005 Grm. Thonerde mit Sicherheit zu entdecken. Stellt man die Versuche bei Gaslicht an, so muss man die gefärbten Flüssigkeiten durch ein blaugefärbtes Glas betrachten, weil es sonst schwer hält, carminrothe von orangegefärbten Flüssigkeiten deutlich zu unterscheiden.

Setzt man Cochenilletinctur zu vorher mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerten Alaunlösungen von verschiedener Concentration, so bleibt die in der Lösung anfangs entste-

hende orangene Färbung in der Kälte entweder dauernd bestehen, oder sie geht nach einiger Zeit in Rothorange, Kirschroth oder Carminroth über. Welche von diesen Farbentönen erhalten werden, das richtet sich sowohl nach dem Verhältniss, in welcher Menge Thonerde und Säure in der Lösung vorkommen, als auch nach der Verdünnung, welche die Säure in der Lösung erhält. Der erstgenannte Fall tritt ein, wenn eine mässig concentrirte Thonerdelösung auf 1 Aeq. darin vorkommender Thonerde mehr als etwa 3 Aeq. freier Säure enthält — der letztgenannte, wenn auf 1 Aeq. Thonerde etwa 2 Aeq. und weniger freier Säure darin vorkommen.

Stellt man die Versuche in der Art an, dass man mehrere, dem Volumen nach ganz gleiche Proben von einer Alaunlösung von bekanntem Gehalt in Porcellanschalen in einer Reihe aufstellt und setzt man zur ersten Probe so viel Normal-Schwefelsäure, dass auf 1 Aeq. Thonerde 3 Aeq. Säure kommen, lässt aber in den nachfolgenden Proben die Menge der zugesetzten Säure in Theilen eines Aequivalents abnehmen, so erhält man bei Zusatz des gleichen Volumens Cochenilletinctur zu allen Proben eine schöne Farbenscala, deren Töne in den einzelnen Proben mit der Abnahme der freien Säure aus Orange in Rothorange, Kirschroth und dann mehr und mehr in Carminroth übergehen. Macht man den Versuch gleichzeitig mit Alaunlösungen verschiedener Concentration, die im Liter 40, 30, 20, 10, 1 Grm. Alaun enthalten, in derselben Art, und stellt die so entstehenden 5 Reihen in der Weise auf, dass diejenigen Proben jeder Reihe, in welchen das Aequivalentverhältniss der Thonerde zur Säure das gleiche ist, hinter einander zu stehen kommen, so erhält man auch 5 von einander etwas verschiedene Farbenscalen, deren einzelne Farbentöne um so früher in Carminroth übergehen, je verdünnter die Lösung ist. Es geht hieraus hervor, dass die in der Kälte in sauren Lösungen eintretende Thonerdereaction dann am deutlichsten eintritt, wenn die Lösungen stark verdünnt sind.

Eine für die Thonerde sehr charakteristische Reaction

tritt beim Kochen stark saurer Thonerdelösungen mit Carminsäure ein.

Solche schwefel- oder salzsaure mit Cochenilletinctur versetzte und in der Kälte orange gefärbt bleibende Lösungen nehmen nämlich beim Kochen noch eine carminrothe Farbe an, wenn auf 1 Aeq. darin vorhandener Thonerde nicht mehr als etwa 15 Aeq. freier Säure vorhanden sind, — noch eine deutlich kirschrothe, wenn die Menge der letzteren in diesem Verhältnisse auf etwa 21 Aeq. steigt.

Diese beim Kochen eintretende Reaction wird ebenfalls durch starkes Verdünnen der sauren Lösung begünstigt, so dass, wenn man einen Cubikcentimeter einer Alaunlösung, die im Liter nur 1 Grm. Alaun enthält, auf das 20fache Volumen verdünnt und nun 1 Tropfen Normalsäure hinzufügt — auf 1 Aeq. Thonerde etwa 25 Aeq. Säure — beim Kochen mit einigen Tropfen Cochenilletinctur noch eine sehr deutliche Thonerdereaction eintritt. Dieselbe verschwindet in solchen, stark mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerten Lösungen beim Erkalten wieder, kann jedoch durch abermaliges Erwärmen beliebig oft wieder hervorgerufen werden.

2. In den nur in Säuren löslichen Thonerdesalzen kann die Thonerde auch in der Art nachgewiesen werden, dass man die salzsaure Lösung im Platinschälchen auf dem Wasserbade eindampft und den carminrothen Rückstand in etwas verdünnter Schwefelsäure oder in Essigsäure aufnimmt; ein winzig kleines Körnchen phosphorsaure Thonerde auf diese Weise behandelt genügt schon, die Reaction sehr deutlich hervortreten zu lassen.

3. Hat man eine verdünnte Thonerdelösung, welche freie Weinsäure oder Essigsäure enthält und setzt man Cochenilletinctur hinzu, so tritt in der weinsauren Lösung nach einiger Zeit in der Kälte noch eine kirschrothe Färbung ein, wenn auf 1 Aeq. darin vorhandener Thonerde etwa 15 Aeq. freie Weinsäure — in der essigsauren noch eine deutlich carminrothe, wenn auf 1 Aeq. Thonerde 300 Aeq. Essigsäure kommen. Thonerdelösungen, welche mehr freie Weinsäure *enthalten*, als dem angegebenen Verhältnisse

entspricht, nehmen bei Zusatz von Carminsäure in der Kälte eine rothorangene Färbung an — ein reines Orange wird nicht darin erhalten — beim Kochen jedoch tritt die Thonerdereaction auch in diesen stark weinsauren Lösungen sehr deutlich ein, verschwindet aber beim Erkalten langsam wieder. — Mit der in sauren Thonerdelösungen beim Erhitzen eintretenden Reaction kann eine andere etwas ähnliche nicht gut verwechselt werden, welche beim Erhitzen einiger Tropfen concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure mit etwas Cochenilletinctur im Platinschälchen auf dem Wasserbade eintritt. Die in der Kälte orange gefärbt bleibende Schwefelsäure färbt sich nämlich bei Siedhitze des Wassers schön violett-carminroth und zwar, wie anzunehmen ist, in Folge der Bildung von wasserfreier Carminsäure. Entfernt man gleich nach dem Eintreten der Reaction das Schälchen vom Wasserbade, so verschwindet sie beim Erkalten sehr schnell wieder; erst bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure auf die Carminsäure wird letztere zersetzt und erstere färbt sich anfangs braunviolett, später dunkelbraun. Die Reaction und diese Zersetzung treten um so schneller ein, je concentrirter die Schwefelsäure ist; beim Kochen einer auf das 10fache Volumen verdünnten concentrirten Schwefelsäure mit Cochenilletinctur ist selbst nach längerer Zeit keine Veränderung der Farbe in der orangegefärbten Flüssigkeit wahrzunehmen.

Die in den Lösungen der reinen und kohlensauren Alkalien, auch bei Gegenwart phosphorsaurer und kieselsaurer Alkalien, gelöst vorkommende Thonerde, lässt sich zunächst auf die Weise mit Carminsäure nachweisen, dass man die alkalische Lösung vorher in eine neutrale, in eine schwach schwefel- oder salzsaure oder in eine stark essigsaure umwandelt. — Siehe die Reaction mit Cochenillepapier.

Bemerkt man die Neutralisation der alkalischen Lösung mittelst Normalsalz- oder Schwefelsäure, so kommt es, wenn nur geringe Spuren von Thonerde nachzuweisen sind hauptsächlich darauf an, in der mit Cochenilletinctur gefärbten Lösung vorsichtig aus der schwach alkalischen in

die schwach saure Reaction überzugehen. Den Eintritt der ersteren erkennt man schon an dem Uebergange der violett-carminrothen Farbe der Lösung in eine blasse carminrothe; man prüft dann mit Lakmuspapier — violettes wird noch von einer tausendfach, blaues von einer hundertfach verdünnten Normalsäure deutlich geröthet. Wird das violette nur noch schwach gebläut, so wird ein weiterer Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Normalsäure genügen, um eine deutliche saure Reaction hervorzurufen. Sobald dieselbe eingetreten ist, beobachtet man die Farbe der Lösung. Bleibt die carminrothe Farbe bestehen, so kann man getrost noch 1 bis 2 Tropfen Säure hinzufügen und die Reaction nach ihrem Verschwinden durch Erhitzen wieder hervorrufen, geht die carminrothe Farbe der Lösung aber plötzlich in die orange über, so erhitzt man die schwach saure Lösung zum Kochen und erkennt Spuren von Thonerde darin an dem Eintreten einer kirschrothen Farbe.

Beim Eindampfen alkalischer Lösungen mit einer hinreichenden Menge Salmiak tritt bekanntlich, sobald das reine oder kohlensaure Alkali in Chlormetall übergeführt worden ist, eine Zersetzung des überschüssig zugesetzten Salmiaks in freie Säure und flüchtigeres Ammoniak ein. Von ersterer bleiben im Rückstande stets Spuren, die man am besten durch schwaches Glühen daraus entfernt, wobei gleichzeitig auch der unzersetzte Salmiak verflüchtigt wird. Bewirkt man daher die Neutralisation der alkalischen Lösung auf diese Weise und handelt es sich um den Nachweis äusserst geringer Mengen von Thonerde, die am sichersten in vollkommen neutralen oder in essigsauren Lösungen nachgewiesen werden, so ist das schwache Glühen des Rückstandes ganz besonders zu empfehlen. Man feuchtet denselben nach dem Erkalten mit 2 bis 3 Tropfen Cochenilletinctur an, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, nimmt ihn dann in etwas Wasser auf, erwärmt abermals, giesst die gefärbte Lösung aus dem Platinschälchen in ein gut glasirtes Porcellanschälchen und säuert mit 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure oder besser mit etwas Essigsäure an. Die carminrothe Farbe der schwefelsauren Lösung verschwindet zum mindesten erst nach einigen Minuten, wenn

nur 0,00005 Grm. Thonerde vorhanden sind. Enthält die alkalische Lösung kieselsaures Alkali, so entfernt man die Kieselsäure vorher durch Eindampfen der Lösung mit Salzsäure bis zur Trockne und Lösen in verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung kann man entweder mit Cochenilletinctur direct eindampfen oder mit Ammoniak neutralisiren und in beiden Fällen wie oben angegeben verfahren. Versetzt man alkalische Thonerdelösungen mit Salz- oder Schwefelsäure bis die Lösung nur noch schwach alkalisch reagirt und säuert dann mit Essigsäure stark an, so lassen sich in diesen Lösungen ebenfalls noch etwa 0,00005 Grm. Thonerde mit Carminsäure nachweisen. Die Reaction tritt um so langsamer ein, je mehr freie Essigsäure die Lösung enthält; in der Regel genügt etwa eine viertel Stunde, bis sie den Punkt ihrer grössten Intensität erreicht hat.

Stellt man sich ein Cochenillepapier dar, indem man Streifen von schwedischem Filtrirpapier durch eine mit 1 bis 2 Tropfen Salzsäure oder etwas Essigsäure versetzte Cochenilletinctur zieht und dieselben in einer ammoniakfreien Atmosphäre trocknet, so ist das auf diese Weise erhaltene orange bis fleischfarbig gefärbte Papier zum Nachweis der Thonerde in neutralen, sauren und alkalischen Lösungen sehr geeignet. Taucht man es in eine neutrale Thonerdelösung, z. B. in eine verdünnte Alaunlösung, so färbt es sich auf der eingetauchten Stelle in der Kälte langsam, beim Trocknen über einer Bunsen'schen Gasflamme schnell und intensiv carminroth und behält diese Farbe beim Eintauchen in Essigsäure.

Taucht man es in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Alaunlösung, trocknet es und zieht es dann einige Male durch eine mit viel Essigsäure angesäuerte Lösung von essigsaurem Natron, so tritt die Thonerdereaction auf der eingetauchten Stelle ebenfalls sehr deutlich auf.

Taucht man es in eine alkalische Thonerdelösung, so nimmt es, so weit es davon benetzt wird, eine violett-carminrothe Farbe an, die schon bei mehrmaligem Durchziehen durch mässig concentrirte Essigsäure in ein reines Carminroth übergeht. Wird das Cochenillepapier zuerst in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Natron oder Nat-

drat, dann in Essigsäure getaucht, so geht die in den stgenannten violette carminrothe Farbe in der essigsauren hnell in Orange über.

Die genannten Methoden fanden zunächst ihre Anwenng bei Versuchen über die mehr oder minder vollstänge Fällung der Thonerde aus ihren sauren und neutralen ösungen

1) durch einfach-kohlensaures Natron,
2) durch zweifach-kohlensaures Natron,
3) durch kohlensaures Ammoniak,
4) durch Ammoniak,
5) durch Ammoniak und Schwefelammonium;

d aus ihrer alkalischen Lösung

6) durch Einleiten von Kohlensäure und
7) durch Eindampfen mit Salmiak.

Die Resultate dieser Versuche finden zum Theil ihre estätigung in den schon früher von H. Rose und Fresenius gemachten Angaben; sie ergaben nämlich:

1a) Dass die Thonerde aus einer Ammoniakalaunlösung rch kohlensaures Natron in der Kälte nur höchst unvollndig, aus einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde tweder ebenso oder, wenn die Lösung sehr verdünnt ist, r nicht gefällt wird. Diese Erscheinungen finden ihre rklärung wohl darin, dass einestheils die Thonerde sehr osse Neigung hat, in Thonerdenatron überzugehen, welches von einfach-kohlensaurem Natron gelöst nicht aber rsetzt wird; anderntheils darin, dass, bei der Fällung der mmoniakalaunlösung durch kohlensaures Natron etwas hlensaures Ammoniak zur Wirkung gelangt, welches die llung etwas begünstigt. Die 24 Stunden nach der Fällng erhaltenen Filtrate werden daher durch zweifach-kohnsaures Natron, kohlensaures Ammoniak, Salmiak und hwefelammonium noch stark getrübt.

b) Dass, wenn die Fällung in kochenden Lösungen rgenommen wird, sie in der Ammoniakalaunlösung vollndiger ist als in der Lösung von schwefelsaurer Thonde, dass aber beide Lösungen beim Kochen durch kohnsaures Natron nur höchst unvollständig gefällt werden. s *geht schon hieraus* hervor, dass die Gegenwart von

Ammoniaksalzen die Fällung der Thonerde durch kohlensaures Natron in der Kälte und in der Wärme begünstigt. Siehe unter 3.

2) Dass die Fällung der Thonerde aus den genannten Lösungen durch einen Ueberschuss von zweifach-kohlensaurem Natron fast vollständig genannt werden kann, da in dem nach einigen Stunden erhaltenen Filtrat nur mit Carminsäure eine schwache Thonerdereaction erhalten wird, bei Zusatz obengenannter Reagentien aber selbst nach 48 Stunden kein Niederschlag im Filtrate wahrzunehmen ist.

3a) Dass kohlensaures Ammoniak die Thonerde in der Kälte um so vollständiger fällt, je länger man der Fällung Zeit lässt, so das die nach 24 Stunden abfiltrirte Lösung sich wie das unter 2 erhaltene Filtrat verhält.

Anmerkung. Es verdient hier bemerkt zu werden, dass die mit doppelt-kohlensauren Alkalien in der Kälte erhaltenen Niederschläge, wohl in Folge ihres Gehaltes an basisch-kohlensaurer Thonerde, eine nicht so voluminöse Beschaffenheit zeigen und sich auch leichter auswaschen lassen, als die durch andere Fällungsmittel hervorgebrachten.

b) Dass beim Kochen einer Thonerdelösung mit kohlensaurem Ammoniak, bis die Lösung wieder neutral geworden ist, die Thonerde vollständig daraus gefällt wird.

4) Dass Ammoniak die Thonerde beim Kochen der Lösung, bis dieselbe neutral geworden ist, vollständig fällt, so dass in dem Filtrate keine Thonerde mit Carminsäure nachzuweisen ist.

5) Dass durch Ammoniak und Schwefelammonium die Fällung in der Kälte um so vollständiger ist, je geringer der Ueberschuss an Ammoniak und je grösser der an gelbem Schwefelammon ist und je länger man der Fällung Zeit lässt. Unter Beobachtung dieser Bedingungen wird die Thonerde durch die genannten Reagentien in der Art gefällt, dass ein nach 24 Stunden erhaltenes Filtrat nur mit Carminsäure noch eine schwache Thonerdereaction giebt.

6) Dass aus einer alkalischen Thonerdelösung durch Einleiten von Kohlensäure während längerer Zeit die Thonerde wie unter 2 gefällt wird.

7) Dass beim Kochen der alkalischen Lösung mit Salmiak, bis dieselbe neutral reagirt, alle Thonerde vollständig daraus gefällt wird.

Die carminsauren Salze der Alkalien sind in Wasser leicht, in Alkohol um so schwerer löslich, je stärker derselbe ist: Die Farbe ihrer Lösungen ist ein ins Violette übergehendes Carminroth, das mit der Concentration der Lösungen dunkler wird.

Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich; man erhält sie am besten durch Zusatz von Cochenilletinctur zu den Lösungen der essigsauren Salze als dunkelviolette Niederschläge. Ihre sehr verdünnten Lösungen, welche man erhält, wenn man etwas Cochenilletinctur zu eisenfreiem Brunnenwasser setzt, besitzen eine schön carminrothe Farbe.

Sowohl die Salze der Alkalien, wie die der alkalischen Erden werden von geringen Mengen verdünnter starker Säuren und von viel Weinsäure oder Essigsäure leicht zersetzt.

Eine solche saure orange gefärbte Lösung verändert ihre Farbe beim Erhitzen nicht.

Die Lösung des Thonerdesalzes, welche man durch Zusatz von Cochenilletinctur zu der Lösung eines neutralen eisenfreien Thonerdesalzes z. B. Alaun erhält, besitzt frisch bereitet eine schöne carminrothe Farbe, die aber beim Stehen an der Luft, schneller beim Kochen ins Violette übergeht. Enthält die Alaunlösung etwas freie Säure, so tritt diese Farbenveränderung nicht ein, man erhält im Gegentheil selbst beim Kochen solcher Lösungen mit Carminsäure brennend carminrothe bis kirschrothe Farbentöne, wenn die freie Säure Weinsäure oder Citronensäure ist, selbst in sehr stark sauren Lösungen beim Erkalten bestehen bleiben. Aus solchen gekochten concentrirten Alaunlösungen erhält man bei Anwesenheit von wenig Wein-

oder Citronensäure und bei längerem Stehen einen feinpulvrigen carminrothen Bodensatz, der aus einer Verbindung von Carminsäure mit Thonerde wahrscheinlich in abwechselnden Verhältnissen besteht. Derselbe löst sich in reinem Wasser nur langsam, in schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem ziemlich schnell und zwar anfangs mit der ihm eigenthümlichen Farbe wieder auf; in Alkohol ist er unlöslich, in Kali löst er sich leicht, in Ammoniak ziemlich leicht mit dunkelviolett-carminrother Farbe; diese Lösung entfärbt sich bei Luftabschluss nicht.

Die carminsauren Salze der Oxyde des Eisens sind in Wasser sehr schwer löslich. Ihre unlöslichen Niederschläge sind von dunkelvioletter (Eisenoxydulsalz) oder schwarzbrauner Farbe (Eisenoxydsalz). Die sehr verdünnten Lösungen des Eisenoxydulsalzes sind blauviolett, die des Eisenoxydsalzes braunviolett gefärbt. Beide Salze werden von verdünnten starken Säuren ziemlich leicht, von Essigsäure oder Weinsäure nicht oder nicht vollständig zersetzt; in verdünnten alkalischen Lösungen sind sie unlöslich, concentrirte zersetzen sie unter Abscheidung des Oxyds. Da die Carminsäure alle schwefelsauren und salzsauren Salze mit schwacher Basis leicht zersetzt, so erhält man auch die carminsauren Salze der Eisenoxyde durch Zusatz von Cochenilletinctur zu einer Lösung von Eisenvitriol oder Eisenchlorid.

Die Löslichkeit der Thonerde und ihres carminsauren Salzes in Kali, das Verhalten der Thonerde und ihrer Salze bei längerem, starken Glühen mit dem 10fachen Gewicht von der Thonerde an kohlensaurem Natron, wobei Thonerdenatron erhalten wird, welches in kohlensäurefreiem Wasser unzersetzt löslich ist, endlich die Fällbarkeit des Eisens aus der weinsäurehaltigen, ammoniakalischen Lösung durch Schwefelammonium bieten ein Mittel, die Thonerde von den Oxyden des Eisens und den meisten übrigen Metalloxyden zu trennen, um selbst geringe Spuren derselben mittelst Carminsäure nachweisen zu können.

Das carminsaure Zinkoxyd, Nickel-, Kobalt- und Manganoxydul ist in Wasser ziemlich schwer löslich; alle diese Salze besitzen eine dunkelviolett-carminrothe Farbe.

Das Bleioxydsalz ist in reinem Wasser und solchem, welches essigsaures Bleioxyd, sehr verdünnte Essigsäure und Carminsäure enthält., vollkommen unlöslich; es bildet wie das Kupferoxydsalz, welches in Wasser nur schwer löslich ist, einen schön dunkelviolett gefärbten Niederschlag.

Setzt man zu einer verdünnten oxydfreien Lösung eines Zinnoxydulsalzes Cochenilletinctur, so erhält man eine violett-carminroth gefärbte Lösung. Beim Schütteln mit Luft, schneller bei Zusatz von Chlorwasser, nimmt dieselbe eine brennende carminrothe Farbe an und zwar in Folge der Bildung von carminsaurem Zinnoxyd. Enthält die Lösung des Oxydulsalzes etwas freie Säure, so tritt beim Zusatz von Chlorwasser dieselbe Erscheinung auf, erst wenn alles Zinnoxydul oxydirt worden ist, wird die Lösung bei weiterem Zusatz von Chlorwasser entfärbt. Es geht hieraus hervor, dass auch das carminsaure Zinnoxyd sich wie das Thonerdesalz in schwach sauren Lösungen in der Kälte bilden kann. Das carminsaure Silberoxyd besitzt nur geringe Beständigkeit. Der bei Zusatz von reiner Carminsäure — die Cochenilletinctur enthält Alkohol — in der Lösung des essigsauren Silberoxyds entstehende und darin unlösliche, dunkelcarminrothe Niederschlag färbt sich am Lichte schnell dunkelbraun, dann schwarz und zersetzt sich allmählich unter Oxydation der Carminsäure und unter Abscheidung von metallischem Silber. Das schwefelsaure Silberoxyd und das Chlorsilber werden von Carminsäure nicht zersetzt.

Schliesslich bemerke ich noch, dass zur Unterscheidung der ziemlich gleichfarbigen Niederschläge und Lösungen einiger carminsauren Salze der schweren Metalloxyde sehr zweckmässig eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron benutzt werden kann. Dieselbe bewirkt unter Zersetzung und Entfärbung der Carminsäure die Ausscheidung von Oxydhydraten und Superoxyden aus den genannten Salzen und zwar mit charakteristischer Farbe.

So erhält man bei Zusatz von unterchlorigsaurem Natron zu den Eisenoxydsalzen einen rostfarbigen — zu dem Manganoxydulsalz einen dunkelbraunen bis schwarzen

zu dem Nickeloxydul einen meergünen — zu dem Zink oxydsalz einen weissen — zu dem Kupferoxydsalz einen blaugrünlichen — zu dem Bleisalz endlich einen weissen Niederschlag.

LXII.
Ueber die chemischen Bestandtheile einiger Kalkgesteine.

Vom

Freiherrn v. Bibra.

Ich habe den folgenden Untersuchungen kaum mehr vorauszuschicken als meiner ähnlichen Arbeit über die Sandsteine in diesem Journal Bd. LXXXVI, p. 385, und lasse daher nach einigen kürzeren Angaben über die Art und Weise der Analyse selbst und über die physikalische Beschaffenheit der Gesteine, die erhaltenen, tabellarisch zusammengestellten Resultate folgen.

Die Methode der chemischen Untersuchung war selbstverständlich eine sehr einfache, und ich habe nur wenige Bemerkungen beizufügen, welche vorzugsweise die Bestimmung des Eisenoxyduls und des Eisenoxyds so wie die der mit beiden zugleich gefällten Thonerde betreffen, dann die Bestimmung der Phosphorsäure, in den wenigen Fällen, in welchen dieselbe in ausscheidbarer Menge vorkam, und endlich einige Bemerkungen hinsichtlich der Kohlensäure, des Wassers und der organischen Substanz.

Kieselerde, Kalkerde, Talkerde, die Oxyde des Eisens, Thonerde.

Die Lösung der abgewogenen Menge der in Pulverform gebrachten Gesteine, wurde durchschnittlich durch Salzsäure bewerkstelligt, und nachdem die Kieselerde auf gewöhnlichem Wege abgeschieden war, die Thonerde sammt

n Oxyden des Eisens zusammen durch Ammoniak ge-
lt, geglüht und das Totalgewicht bestimmt.

Aus dem Filtrate wurde die Kalkerde mit kleesaurem
nmoniak, und hierauf die Talkerde mit phosphorsaurem
ıtron abgeschieden.

Zwei weitere gewogene Mengen des Gesteins wurden
erauf abermals in Salzsäure gelöst, in I alles vorhandene
sen auf Oxydul gebracht (durch Zink, und mit der von
itscherlich angegebenen Vorsichtsmaassregel des Ko-
ens), hierauf durch Chamäleonlösung bestimmt und alles
sen auf Oxydul berechnet. In II wurde abermals mit
ıamäleonlösung bestimmt, *ohne vorher die Oxyde des Eisens
Oxydul verwandelt zu haben.* Es wird also hier nur die-
ıige Menge des Eisens angezeigt werden, welche bereits
sprünglich als Oxydul vorhanden war.

Diese bei II erhaltene Menge des Oxyduls wird von
r bei I erhaltenen abgezogen.

Sie ergiebt die Menge des wirklich in der Flüssigkeit
thalten gewesenen Eisenoxyduls, während der Rest, wel-
er bei I ebenfalls als Oxydul erhalten wurde, in der That
er als Oxyd anwesend war, jetzt auf Oxyd berechnet
rd. Z. B. in 1,000 Substanz sind bei I gefunden worden:
senoxydul 0,01392 (Total), bei II Eisenoxydul 0,00375
sprünglich als Oxyd vorhanden).

I.	0,01392
II.	0,00375
	0,01017

s Oxydul erhalten, auf Oxyd zu berechnen.

0,01017 Oxydul entsprechend Oxyd: 0,01129. Also in
000 Substanz:

Oxydul	0,00375
Oxyd	0,01129
Summe der Eisenoxyde	0,01504,

nziehen von der vorher erhaltenen Gesammtmenge der
onerde und der Eisenoxyde, wodurch die Menge der
onerde *erhalten wird.*

Phosphorsäure.

Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure ha
ich mich der Molybdänsäure bedient, und nachdem i
durch die Wägung des bekannten gelben Niederschlag
keine hinreichend übereinstimmenden Resultate erhielt, ha
ich folgendes Verfahren eingeschlagen.

Die von der Kieselerde befreite Lösung des Gestei
wurde mit Salpetersäure stark angesäuert und hierauf ei
Lösung von reiner Molybdänsäure zugesetzt, die Flüssi
keit bis zum Sieden erhitzt, etwa bis zur Hälfte eing
dampft, hierauf filtrirt, mit verdünnter Salpetersäure g
waschen und nach Entfernung des Filtrates noch auf de
Filter mit Ammoniak gelöst, etwas Salzsäure zugesetzt u
dann mit schwefelsaurer Talkerdelösung als phosphorsau
Talkerde gefällt und auf Phosphorsäure berechnet.

Ein Misstand bei diesem Verfahren ist die ziemli
bedeutende Menge der Molybdänsäure, deren man beda
etwa die 40 bis 50fache Menge der vermutheten Phosph
säure. Ich habe z. B. für 0,100 von Phosphorsäure 5,0
von Molybdänsäure angewendet, die ich in concentrirte
Ammoniak löste und Sorge trug, nicht mehr Ammoni
anzuwenden, als eben nöthig zur Lösung der Molybdä
säure, um keine allzugrosse Menge von Flüssigkeit zu e
halten, da die Lösung des Gesteins in Salpetersäure ihre
seits wieder so stark sauer sein muss, dass sie durc
den Zusatz der ammoniakalischen Molybdänsäurelösun
nicht alkalisch wird, und der gelbe Niederschlag soglei
entsteht.

Kohlensäure, Wasser, organische Substanz.

Ich spreche hier von jenen Mengen von Kohlensäu
welche beim Glühen auf einer gewöhnlichen Berzeliu
Lampe mit doppeltem Luftzuge verloren geht. Es ist ke
nem Zweifel unterworfen, dass, wenn man sich des Gas
bedient, die durch die Flamme erzeugte Temperatur m
grosser Genauigkeit stets auf derselben Stufe erhalten we
den kann; bedient man sich aber, bei Weingeistfeuer, st
eines Weingeistes von gleicher Stärke, und hat man läng

Zeit mit ein und derselben Lampe gearbeitet, so wird man auch hier so ziemlich die hervorgebrachte Temperatur beurtheilen können, und ebenso im Stande sein, dieselbe längere Zeit hindurch auf derselben Stärke zu erhalten.

Ich habe auf diese Weise gefunden, dass die natürlich vorkommenden Kalke bei gleicher Temperatur und gleicher Länge der Glühzeit, ziemlich ungleiche Mengen von Kohlensäure verlieren.

So habe ich z. B. gefunden, dass die Kreiden bei starkem Feuer 0,5 bis 0,8 p.C. Kohlensäure verlieren, die Alpenkalke 1,5 bis 2,0 p.C., die Jurakalke 1,0 bis 1,2 p.C., die Liaskalke 1,0 bis 3,0 p.C., die Muschelkalke 0,5 bis 7,0 p.C., bei einem Falle (Nr. 8) sogar 11,0 p.C., die Uebergangskalke endlich 0,5 bis 2,2 p.C.

Ich habe keinen zuverlässigen Grund gefunden für dieses abweichende Verhalten.

Gesteine, einer und derselben Gebirgsform angehörend, sich ziemlich gleich hinsichtlich ihrer Bestandtheile und ebenso in ihren physikalischen Eigenschaften, verlieren sehr ungleiche Mengen von Kohlensäure. Auch der Wassergehalt der Gesteine giebt keinen Anhaltepunkt, und eben so wenig das geognostische Alter der betreffenden Form. Ich führe deshalb die in dieser Beziehung erhaltenen Resultate nicht weiter an, sondern begnüge mich mit der oben angegebenen kurzen Uebersicht.

Um indessen durch diesen durch das Glühen herbeigeführten Kohlensäureverlust, und zudem, da mehrere Gesteine mehr oder minder beträchtliche Mengen von organischer Substanz enthielten, keine falschen Resultate zu erhalten, habe ich folgenden Weg eingeschlagen.

Die gepulverten und gewogenen Gesteine wurden in einem grösseren Glühschälchen im Luftbade so lange einer Temperatur von 16° R. ausgesetzt, bis sie keinen Gewichtsverlust mehr zeigten. Die organische Substanz der hier untersuchten Gesteine, fast durchgängig eine bituminöse, entweicht nicht bei dieser Temperatur, und der im Luftbade erhaltene Verlust wurde als Wasser notirt.

Hierauf wurden dieselben Mengen geglüht, anfänglich schwach, endlich stärker. Die Liaskalke, welche mehr als

4 bis 5 p.C. Bitumen enthalten, erzeugen hierbei, wenigstens eine kurze Zeit hindurch, eine leuchtende Flamme, und nach deren Erlöschen wurde das Glühen, bei allem Gestein gleich lange, eine halbe Stunde fortgesetzt.

Da hierbei neben der organischen Substanz auch grössere oder kleinere Mengen von Kohlensäure entwichen sein konnten, so wurde hierauf die geglühte und vorher gewogene Substanz 48 Stunden lang einer Atmosphäre von absolut trockner Kohlensäure ausgesetzt, und die jetzt bei abermaligem Wägen sich zeigende Gewichtszunahme als Kohlensäure betrachtet, welche die Gesteine während des Glühens verloren hatten. Der bleibende Verlust war organische Substanz.

Ich habe mich überzeugt, dass *kleine* Mengen durch Glühen kaustisch gewordenen Kalks, wenn man auf den Wassergehalt Rücksicht nimmt, auf diese Weise die zu Verlust gegangene Kohlensäure vollständig wieder aufnehmen, ungeglühte Kalke hingegen nicht die mindeste Gewichtszunahme zeigen.

Der Versuch, das Wasser, die organische Substanz und den Kohlensäureverlust im Verbrennungsrohr mit vorgelegtem Chlorcalcium- und Kaliapparat zu bestimmen, misslang, da bituminöse Substanzen, welche in das Chlorcalciumrohr mit übergingen, störend einwirkten.

Die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Gesteine.

Hinsichtlich der Kreiden habe ich die einzige Bemerkung beizufügen, dass ich bei keiner derselben irgend eine Spur von Infusorienresten fand.

Was die übrigen Gesteine betrifft, so habe ich, mit Ausnahme der Uebergangskalke und einiger Urkalke, zwar fast alle selbst an Ort und Stelle gebrochen, aber ich habe in dem Folgenden die Lagerungsverhältnisse gar nicht oder nur sehr flüchtig berührt, da eine nur halbweg genaue Entwickelung derselben einen allzugrossen Raum in Anspruch nehmen würde.

Alpenkalk.

1. Vom Kapuzinerberg bei Salzburg, Fuss des Berges. elbgrau, feinkörnig, mit Kalkspathadern durchzogen.

2. Vom Kapuzinerberg, Mitte des Berges. Ganz wie Nr. 1.

3. Vom Kapuzinerberg, Höhe des Berges. Etwas heller färbt, sonst wie Nr. 1 und 2.

4. Unweit Hallein. Roth, höchst feinkörnig.

5. Unweit Hallein. Wie der vorige, nur heller roth färbt.

6. Vom Wege nach der Einfahrt auf dem Dürrenberge i Hallein. Gelbgrau mit häufigen Nestern und Adern n Kalkspath.

7. Ebendaher. Rauchgrau, dünne, plattenförmige Lagen.

8. Vom Hohnrain. Gelbgrau, feinkörnig, ganz ähnlich m Gestein vom Kapuzinerberg.

9. u. 10. Vom Untersberge. Etwas heller wie der voge, feinkörnig mit Kalkspathadern durchzogen.

Jura.

1. Jurakalk von Muggendorf in der fränkischen Schweiz. rau, feinkörnig, muschliger Bruch. Versteinerungsleere hicht.

2. Von Muggendorf, Höhe des Gebirges. Gelblichgrau, cht so feinkörnig wie Nr. 1, und der Bruch weniger deuth ausgesprochen muschlig. Versteinerungsleere Lage.

3. Von der Riesenburg, fränk. Schweiz. Gelblich, ruch fast erdig. Das Gestein enthält grössere oder kleire Fragmente von 1,0 bis 4,0 Mm. eines feinkörnigen ırakalkes, etwa wie Nr. 1. Hier und da auch Kalkspath, dass er sich dem conglomeratartigen nähert.

4. Von Schlossruine Neideck bei Streitberg in der ink. Schweiz. Gelblich, feinkörnig, mit Nestern und dern von Kalkspath, Bruch muschlig.

5. Vom Kloster bei Banz. Aehnlich wie Nr. 1, doch was heller und nicht so feinkörnig, Bruch muschlig, Bemiten einschliessend.

6. *Ebendaher.* Wie Nr. 5, nur feinkörniger.

7. Vom Hetzles bei Erlangen. Grau, feinkörnig, die Lage führt viele Ammoniten.

8. Von ebendaher. Wie Nr. 7, aber untere Schicht.

9. Von Herzogenaurach. Grau, nicht feinkörnig, Bruch muschlig. Versteinerungsführend.

Lias.

Die Bezeichnungen der Gesteine sind nach Theodori angegeben.

1. Liaskalk von Banz, Knollenschicht. Rauchgrau, Bruch dem erdigen sich nähernd.

2. Monotiskalt von Banz. Dunkelaschgrau, in plattenförmigen Stücken abgesondert, fast gänzlich aus Monotisresten bestehend.

3. Posidonienkalk von Banz. Dunkelaschgrau, Lagen von 1" bis 1,5" Mächtigkeit, leicht spaltbar, auch in perpendikularer Richtung, Bruch eben.

4. Posidonienkalk von Banz. Dunkelaschgrau, Bruch unvollkommen muschlig, viele Posidonienreste enthaltend.

5. Brandschiefer von Banz. Schiefrige Lage, leicht spaltbar, hellgrau, bisweilen weisslich, fühlt sich fettig an.

6. Brandschiefer von Banz. Etwas dunkler als Nr. 5, sonst jenem ganz ähnlich.

7. Knochenbreccie von Banz. Dunkel- und hellgrau, dünnschiefrige Lagen wechselnd, ausgezeichnet durch die in dieser Schicht vorkommenden Ichthyosaurusreste.

8. Knochenbreccie von Banz. Dunkler als Nr. 7, nicht so stark dünnschiefrig und fester. Es liegt diese Schicht tiefer als die vorhergehende.

9 u. 10. Gryphitenkalk von Banz. Dunkelgrau, schiefrig, wenig fest.

Muschelkalk.

1 u. 2. Muschelkalk von Sennfeld (linkes Mainufer bei Schweinfurt). Mergelartige, oberste Schicht. Hellgraue und gelbliche Lagen, wechselnd mit blaugrauen und dunkler gefärbten, schiefrig, fossile Schalthiere enthaltend.

3 u. 4. Von Sennfeld. Mittlere und untere Lagen. Blaugrau, feste Bänke, Bruch muschlig, fossile Schalthiere, Saurierknochen, Fischreste führend. 3 mittlere, 4 untere Lage.

5, 6 u. 7. Von Schweinfurt. Die Lagerungsverhältnisse
ıd so ziemlich wie die bei Sennfeld, nur in Schweinfurt
ıf dem rechten Mainufer, durch Steinbrucharbeit in grös-
rer Ausdehnung aufgeschlossen.

5. Die oberen helleren Lagen, 6 u. 7 die blaugrauen un-
ren mit muschligem Bruche und mehrfachen fossilen Resten.

8. Von Grettstadt, am Steigerwalde. Oberste Lage unter
ır Keuperform. Die schiefrige Textur ist nur unvollkommen
ısgesprochen. Farbe hellgrau, Bruch unvollkommen muschlig.

9 u. 10. Von Hirschfeld (unterhalb Schweinfurt). Die
ıgerungsverhältnisse sind jenen bei Schweinfurt ähnlich,
ır scheint hier der Wechsel heller mergelartiger Schichten
it den festen blaugrauen und mächtigeren Bänken, sich in
össere Teufen zu erstrecken. Ziemlich häufig finden sich
ester von Kalkspath, seltner solche von Zinkblende. Die
ıtersuchten Gesteine gehören den mächtigeren Bänken an.

11 u. 12. Von Lohr. So viel entwickelt werden konnte,
nliche Lagerungsverhältnisse wie bei Schweinfurt, doch
nd die festen blaugrauen Bänke mächtiger. Der bunte
ındstein, welcher auf dem entgegengesetzten linken Main-
er bereits allenthalben zu Tage tritt, verdrängt hier auf
m rechten, im Spessart, ebenfalls bald den Muschelkalk.

11. Mergelige Schicht, 12. feste Bank.

13. Von Mühlbach bei Karlstadt. Wieder die Grenze
s bunten Sandsteins, mithin die untersten Lagen der
luschelkalkform. Auch hier wechseln bis zum Beginn des
ındsteins feste Bänke und mergelartige Schichten. Das
ntersuchte blaugraue Gestein gehört den ersteren an.

14. Von Rüdenschwinden, Rhöne, Basaltgrenze. Ziem-
ch mächtige Bank, hellgrau, mit muschligem Bruch, hier
nd da Stylolithen führend.

15. Von der sogenannten Milsenburg (Felsengruppe) bei
leinsassen, Rhöne, Basaltgrenze. Dunkelgraue, dünn-
hiefrige und wellenförmig gebogene Schicht.

16. Von Neumarkt. Blaugrau, *Terebratula vulgaris* ent-
ltend.

17. Von Jena, sogenannter Aviculakalk. Hellgrau, *Avi-
la socialis* führend.

Uebergangskalk.

Diese sämmtlichen Gesteine habe ich in früheren Jahren vom Herrn Bergrath Jasche erhalten und führe sie hier mit den von ihm gegebenen Bezeichnungen an.

1. Uebergangskalk von Elbingrode. Rothbraun, fast schiefrige Textur.

2. Von ebendaher, mandelsteinartiger. Conglomeratartiges Gemenge verschiedener Gesteine, grünliche, rothbraune Massen, alle mehr oder weniger mit Säure brausend, dazwischen Nester von Kalkspath.

3. Vom Büchenberge bei Elbingrode, mit Entrochiten. Rothbraun, gänzlich aus den bezeichneten fossilen Resten bestehend.

4. Von Wernigerode, mit Trochiten. Graugrüne, rothbraune Partien eingesprengt, welche fast gänzlich aus den Oxyden des Eisens bestehen, durchzogen von feinen Kalkspathadern, die fossilen Reste gut ausgesprochen.

5. Von Ilsenburg. Grünlichgraue, feinkörnige Masse, trotz des geringen Kalkgehaltes doch stark mit Säure brausend, mit feinen Streifen von Kalkspath durchzogen.

6. Von Ilsenburg (gemeiner bezeichnet). Fast schwarze homogene Masse.

Urkalk (körniger Kalk).

1. Urkalk vom Gailbacher Thale bei Aschaffenburg. Weiss, bestehend aus 2 bis 3 Mm. grossen, ziemlich deutlich ausgesprochenen Krystallen.

2. Von Wunsiedel. Weiss, krystallinisch, hier und da mit grauen Streifen durchzogen.

3. Ebendaher. Ohne die grauen Adern, sonst wie N. 2.

4. Von Slanders in Tirol. Rein, weiss, ziemlich feinkörnig.

5. Von Thierstein. Grauweiss, feinkörnig.

6. Von Auerbach, Bergstrasse. Grauweiss, sehr feinkörnig.

7. Von Sala in Schweden. Graugrün, höchst feinkörnig, nur unter der Lupe die krystallinische Structur erkennbar.

8. Umgegend von Meissen. Röthlichgrau, feinkörnig, doch einzelne krystall. Flächen mit freiem Auge erkennbar.

Schlussbemerkung.

Ich war nicht so glücklich, die bisweilen ziemlich be-
utenden Mengen von Kali und Natron in den von mir
tersuchten Kalkgesteinen zu finden, welche andere in den-
lben angetroffen haben, und während ich dieses berichten
uss, befinde ich mich zugleich in der Lage, hier schliess-
h einige Angaben zu machen über die von mir einge-
hlagene Methode der qualitativen Untersuchung, welche
nst meist eingänglich gebracht werden.

Ich habe mich zur Auffindung sowohl von Kali und
atron, als auch von Strontian und Lithion, eines spectral-
alytischen Apparates von Steinheil bedient, und bin
bei auf folgende Weise verfahren:

Grössere Stücke der Gesteine wurden im Mörser zer-
immert und hierauf Splitter derselben mit *durchweg frischer*
uchfläche, zum Versuche verwendet, indem sie mit der
atinpincette in die Flamme gebracht wurden, zuerst un-
feuchtet, dann mit Wasser befeuchtet und endlich mit
lzsäure benetzt. Hierauf wurden concentirte Lösungen der
esteine in Salzsäure ebenfalls geprüft. Strontian habe ich
f diese Weise nur in den wenigen Fällen gefunden, welche
f der Tabelle bemerkt sind. Lithion gar nicht, ebenso-
enig Kali, die unvermeidliche Natronlinie hingegen fast in
len Fällen, wenn auch nur bemerkbar durch eine momen-
ne Verstärkung der schwachen Andeutung derselben, die
ırch die Flamme selbst hervorgebracht wurde..

Ich bemerke, dass ich nicht mit Leuchtgas arbeitete,
ndern mit Wasserstoffgas, und dass die gelbe Linie bei
gelmässigem Gang der Arbeit auf ein Miminum reducirt war,
dass eine Verstärkung derselben wohl zu erkennen war.

Wenn indess der Versuch gemacht wurde, Kali und
atron auf die gewöhnliche Weise quantitativ auszuscheiden,
i welchem Verfahren bekanntlich zuletzt die essigsauren
lze durch Glühen in kohlensaure verwandelt werden, so
be ich in dem Minimum des Rückstandes, der durch Aus-
ehen der geglühten Masse mit Wasser und nachherigem
rdampfen erhalten wird, nicht selten Spuren von Kali,
ets aber deutliche von Natron erhalten. Verwendet man
er grössere Mengen der Gesteine zu diesem Versuche,

so wird man in diesem Wasserauszuge wohl stets auch etwas Baryt und Talkerde finden. Vielleicht hat man bisweilen diese Substanz, wenn man sie nicht weiter behandelte, gänzlich für Alkali genommen.

Ich habe diese „Spuren" von Alkali nicht mit in die Tabelle aufgenommen, um die Reihe der Körper, welche ich überhaupt als Spur anzugeben genöthigt war, nicht noch mehr zu vergrössern, ich glaube indessen, dass man keinen allzugrossen Werth auf diese Verstärkung der Natronlinie und das zu Zeiten auftretende Kalispectrum, in den zuletzt angegebenen Fällen zu legen braucht, wenn man die Aufdringlichkeit (*sil venia verbo*) des Natrons einerseits bedenkt und andererseits vielleicht die grössere Reihe von Operationen, welche die Ausscheidung der Alkalien nöthig macht.

Die geringe Menge der Phosphorsäure, welche fast bei allen Gesteinen gefunden wurde, und das Fehlen derselben in manchen Schichten, welche fossile Reste einschliessen, erscheint ebenfalls auffällig.

Ich habe mich zur qualitativen Aufsuchung der Phosphorsäure einer auf folgende Weise bereiteten Lösung von molybdänsaurem Ammoniak bedient: 1 Grm. vollkommen reine Molybdänsäure wurde in so viel Ammoniak gelöst, als eben nöthig, die Lösung mit 180 C.C. Wasser verdünnt und hierauf bis zu saurer Reaction Salpetersäure hinzugesetzt. Entsteht nach einigen Stunden ein geringer gelblicher Niederschlag, so giesst man die oben stehende Flüssigkeit ab. Sie trübt sich nicht weiter, entspricht allen Anforderungen, und ich vermag für ihre Haltbarkeit auf ein Jahr zu bürgen.

Ich glaube daher nicht, dass ich Spuren von Phosphorsäure übersehen habe.

Die geringen Mengen von Chlor, welche in diesen Kalksteinen gefunden wurden, die fast alle Niederschläge auf Meeresgrund sind, ist eben so auffällig, aber die unter gleichen Umständen entstandenen Sandsteine haben ebenfalls keine grösseren Quantitäten von Chlor, und ich habe in verschiedenen tertiären Bildungen, welche Reste noch jetzt lebender Schalthiere einschliessen, und welche ich an der Küste von Chili selbst sammelte, ebenfalls nur höchst geringe Spuren von Chlor gefunden.

Kalkspath. Aragonit. Eisenblüthe.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Eisenoxyde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Strontian.	Wasser.	Verlust.
1. Kalkspath	98,98	Spur	—	—	Spur	—	—	0,72	0,30
2. Kalkspath	99,62	Spur	—	—	Spur	—	—	—	0,38
3. Kalkspath	98,09	Spur	—	—	Spur	—	—	1,70	0,21
4. Kalkspath	99,07	—	—	—	—	—	—	0,80	0,13
5. Kalkspath von Meissen	98,78	—	—	Spur	—	—	—	1,00	0,22
6. Kalkspath von Herzogenaurach, Franken	99,70	—	—	—	Spur	—	—	—	0,30
7. Kalkspath von Griechenland	99,80	Spur	—	—	Spur	—	—	—	0,20
8. Kalkspath von der Algadonbai, Bolivien	99,75	—	Spur	Spur	—	—	—	—	0,25
9. Kalkspath, ebendaher	99,60	—	Spur	Spur	—	—	—	0,20	0,20
10. Kalkspath, ebendaher	99,77	—	Spur	Spur	—	—	—	—	0,23
11. Aragonit	99,25	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,25	0,50
12. Aragonit	99,43	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—	0,57
13. Eisenblüthe	99,25	—	—	Spur	Spur	—	Spur	0,33	0,42

Alluvium.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Eisenoxyde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Strontian.	Kieselerde.	Wasser.	Verlust.
1. Sprudelstein von Karlsbad	98,71	—	Spur	—	Spur	Spur	—	—	0,92	0,37
2. Sprudelstein, ebendaher	98,30	—	Spur	Spur	0,30	Spur	—	—	1,30	0,40
3. Sprudelstein, ebendaher	99,46	—	Spur	Spur	—	Spur	—	—	0,20	0,34
4. Kalksinter von Muggendorf, Franken	97,03	0,60	Spur	Spur	0,20	—	—	0,70	1,22	0,25
5. Kalksinter v. Oberschwappach, Franken	96,12	Spur	Spur	Spur	Spur	2,05 Schwefels. Kalk.	—	0,42	1,03	0,38

Im Sprudelstein II v. Karlsbad wurden starke Spuren v. Kali gefunden. Die beim Kalksinter V unter Schwefels. angegebene Menge v. 2,05 ist schwefels. Kalk.

Kreide.

		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Schwefelsäure.	Wasser.	Verlust.
1	[illegible]	[illegible]	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—	1,18	0,80
2	[illegible]	[illegible]	Spur	Spur	0,40	Spur	Spur	—	1,53	0,40
3	[illegible]	[illegible]	Spur	Spur	0,40	Spur	Spur	Spur	1,06	0,82
4	[illegible]	[illegible]			—	Spur	Spur	—	0,88	0,72
5	[illegible]	[illegible]	Spur	Spur	0,74	Spur	Spur	—	1.03	0,63

Alpenkalk.

		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Eisenoxyd.	Kieselerde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Organ. Substanz.	Wasser.	Verlust.
1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,33	2,01	Spur	Spur	—	0,50	0,71
2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Spur	0,11	0,36	[illegible]	Spur	—	—	0,35	0,55
3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,33	0,30	Spur	—	—	0.31	0,73
4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,86	[illegible]	Spur	—	—	4.53	0,65
5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,32	Spur	—	—	2.70	0,40
6	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]		0,80	Spur	Spur	0,90	1.10	
7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,78	[illegible]	Spur	—	4,20	0,80	
8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,80	[illegible]	Spur	Spur	—	0,77	
9	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,43	[illegible]	Spur	—	Spur	1.62	
10	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Spur	—	—	0.88	

[illegible] Schwefelsäure wurden [illegible] in Nr. 3 gefunden.

Jurakalk.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.	Kieselerde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Wasser.	Verlust.
1. Jurakalk von Muggendorf, fränk. Schweiz . . .	89,80	2,25	0,88	0,10	0,72	3,00	Spur	—	—	3,00	0,25
2. Jurakalk, ebendaher, Höhe des Berges	67,00	25,85	1,27	0,16	0,37	1,00	0,13	—	—	4,00	0,22
3. Jurakalk von der Riesenburg, fränk. Schweiz . . .	91,13	0,80		0,77 (Thonerde, Eisenoxydul, Eisenoxyd)		0,73	Ger. Spur	Spur	Spur	6,20	0,37
4. Jurakalk von Neideck, fränk. Schweiz	93,00	Spur		0,80		0,55	Ger. Spur	—	Spur	5,40	0,25
5. Jurakalk vom Kloster 14 Heiligen bei Banz . . .	90,63	0,72	0,51	0,40	0,83	2,21	Kaum Sp.	Spur	—	4,20	0,50
6. Jurakalk, ebendaher, untere Lage	89,36	1,50	0,52	0,20	0,42	1,77	—	Spur	—	5,80	0,43
7. Jurakalk vom Hetzles, Berg bei Erlangen	90,27	1,29	0,52	0,10	0,42	1,72	Spur	Spur	Spur	5,20	0,48
8. Jurakalk, ebendaher, untere Lage	88,21	4,30	0,99	0,30	0,50	2,33	Spur	—	—	3,00	0,37
9. Jurakalk v. Herzogenaurach	92,31	0,90	0,35	0,20	0,48	1,33	Spur	—	—	4,11	0,32

Liaskalk.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.	Kieselerde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Organische Substanz.	Wasser.	Verlust.
1. Liaskalk von Banz, Knollenschicht . .	69,93	3,20	1,22	0,25	1,03	13,00	Spur	Spur	Spur	10,00	0,50	0,87
2. Liaskalk, ebendaher, Morotiskalk . .	86,63	3,00	1,49	0,12	0,78	4,81	—	Spur	Spur	2,22	0,60	0,35
3. Liaskalk, ebendaher, Posidonienkalk .	73,57	2,53	2,46	0,38	1,13	7,50	Spur	Spur	Spur	11,50	0,43	0,50
4. Liaskalk, ebendaher, Posidonienkalk . .	87,55	0,30	1,26	0,21	0,53	3,92	Spur	—	Spur	5,07	0,55	0,61
5. Liaskalk, ebendaher, Brandschiefer . .	34,79	0,97	4,51	0,75	2,74	21,00	—	Spur	Spur	30,82	4,20	0,22
6. Liaskalk, ebendaher, Brandschiefer . .	34,47	0,88	6,34	0,82	3,00	18,22	Spur	Spur	Spur	32,54	3,01	0,72
7. Liaskalk, ebendaher, Knochenbreccie .	58,89	0,92	10,69	0,53	2,28	11,00	—	Spur	Spur	13,00	2,22	0,47
8. Liaskalk, ebendaher, Knochenbreccie .	89,54	0,90	0,61	0,16	1,24	4,10	Spur	—	Spur	2,09	1,01	0,35
9. Liaskalk, ebendaher, Gryphitenkalk . .	78,05	1,11	3,42	0,72	3,12	7,35	Spur	Spur	Spur	4,23	1,30	
10. Liaskalk, ebendaher, Gryphitenkalk . .	81,45	2,50	2,80	0,22	2,54	6,82	Spur	Spur	Spur	2,02	1,25	

Stärkere Spuren von Natron in fast allen Liaskalken, als in den übrigen Gesteinen.

Muschelkalk.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.	Kieselerde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Wasser.	Verlust.
1. Muschelkalk von Sennfeld, Franken	87,53	1,52	1,30	0,21	0,12	7,02	Spur	Spur	—	0,90	0,70
2. Muschelkalk, ebendaher . . .	41,02	47,92	2,91	1,02	0,93	4,77	Spur	—	Spur	1,00	0,43
3. Muschelkalk, ebendaher . . .	90,67	2,55	0,83	0,57	0,98	3,00	Spur	—	—	0,90	0,50
4. Muschelkalk, ebendaher . . .	89,99	3,02	0,70	0,32	0,65	4,20	Spur	Spur	Spur	0,60	0,52
5. Muschelkalk von Schweinfurt . .	87,78	3,07	1,00	0,25	0,63	5,13	Spur	—	—	1,70	0,44
6. Muschelkalk, ebendaher . . .	92,28	0,90	1,20	0,17	0,58	3,72	Spur	Spur	Spur	0,80	0,35
7. Muschelkalk, ebendaher . . .	90,40	2,78	0,93	0,20	0,78	3,52	Spur	Spur	—	0,93	0,46
8. Muschelkalk von Grettstadt, Franken	74,60	2,50	5,72	4,39	2,89	8,07	Spur	Spur	—	1,00	0,83
9. Muschelkalk von Hirschfeld, Franken	80,69	8,13	2,89	1,56	0,96	4,32	Spur	—	—	1,20	0,25
10. Muschelkalk, ebendaher	93,24	0,97	1,50	0,40	1,22	2,00	Spur	—	—	0,30	0,37
11. Muschelkalk von Lohr	87,03	1,22	1,37	0,35	1,08	8,13	Spur	—	—	0,40	0,42
12 Muschelkalk, ebendaher . . .	92,86	1,70	0,63	0,28	0,73	2,50	Spur	Spur	Spur	0,80	0,50
13. Muschelkalk von Mühlbach, Franken	95,26	1,03	0,42	0,30	1,33	1,02	Spur	—	—	0,30	0,34
14. Muschelkalk v. Rüdenschwinden, Röhne	85,82	3,00	2,55	0,70	1,88	5,13	Spur	Spur	—	0,42	0,50
15. Muschelkalk von Kleinsassen, Rhöne	92,00	1,77	1,35	0,37	1,26	1,42	Spur	—	Spur	1,03	0,80
16. Muschelkalk von Neumarkt . . .	89,90	3,03	1,22	0,53	1,90	2,00	—	—	—	0,98	0,44
17. Muschelkalk von Jena . . .	93,31	2,07	0,30	0,26	0,72	1,50	Spur	—	—	1,03	0,81

Uebergangskalk.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.	Kieselerde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Schwefelsäure.	Mangan.	Wasser.	Verlust.
1. Uebergangskalk v. Elbingrode, Oberharz .	32,40	1,50	6,71	1,39	3,10	52,00	Starke Sp.	Starke Sp.	Spur	—	1,99	0,91
2. Uebergangskalk, ebendaher	51,90	1,07	1,69	1,30	4,88	34,25	Spur	Spur	Spur	Spur	4,21	0,70
3. Uebergangskalk mit Entrochiten, ebendaher	90,76	0,71	1,32	0,59	3,09	1,20	Spur	Spur	Spur	Spur	2,00	0,33
4. Uebergangskalk mit Trochiten v. Wernigerode	61,94	1,81	8,49	5,57	10,94	4,00	Spur	0,90	Spur	—	5,12	2,04
5. Uebergangskalk von Ilsenburg . . .	12,55	0,67	6,00	5,72	12,99	56,20	Spur	0,52	Spur	Spur	2,60	2,75
6. Uebergangskalk, ebendaher	35,72	0,83	28,01	2,53	8,80	21,27	Spur	Spur	Spur	—	2,50	0,34

Die bedeutenden Verluste bei 4—5 erklären sich ohne Zweifel durch einen Gehalt der Gesteine an kohlensaurem Eisenoxydul.

Urkalk.

	Kohlensaure Kalkerde.	Kohlensaure Talkerde.	Thonerde.	Eisenoxydul.	Eisenoxyd.	Kieselerde.	Chlor.	Phosphorsäure.	Wasser.	Verlust.
1. Urkalk v. Gailbacher Thal b. Aschaffenburg	73,16	16,27	0,42	0,32	1,30	2,51	Spur	Spur	5,03	0,99
2. Urkalk von Wunsiedel	86,52	1,25	0,77	0,13		4,33	Spur	Spur	6,50	0,50
3. Urkalk, ebendaher	95,33	0,90	0,38	0,20	0,52	0,87	Spur	Spur	1,10	0,70
4. Urkalk von Slanders, Tirol	98,40	0,45	0,50	0,21		—	—	—	—	0,44
5. Urkalk von Thierstein	66,48	23,52	0,51	0,32	0,58	4,22	Spur	Spur	3,40	0,97
6. Urkalk von Auerbach	86,30	1,02	0,30	0,23	0,67	10,03	Spur	Spur	0,80	0
7. Urkalk von Sala, Schweden	90,00	Spur	0,53	0,20	0,40	8,20	Spur	—	0,17	0
8. Urkalk, Umgegend von Meissen	95,11	Spur	0,72	0,18	0,52	2,00	Spur	Spur	1,03	0

LXIII.
eber die krystallisirten Bestandtheile der osskastanie *(Aesculus Hippocastanum* L.*)*.

Von

Friedrich Rochleder.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLVIII.)

Ausser einer Gerbsäure, welche in vielen anderen Thei- ı der Rosskastanie vorkommt, und deren Zusammensetzung rch die Formel $C_{26}H_{12}O_{12}$ ausgedrückt wird, enthält die nde der Rosskastanie mehrere amorphe und krystallisirte standtheile, von denen die letzteren hier besprochen wer- n sollen.

Die Beschreibung der Darstellung derselben wird der erf. später geben.

I. Paviin oder Fraxin.

Das Paviin oder Fraxin ist in dem Niederschlage ent- lten, den Bleizuckerlösung in einem wässrigen Decocte r Rinde hervorbringt, und zwar in dem in essigsäure- ltigem Wasser löslichen Theile dieses Niederschlages. er Verf. hat der Beschreibung dieses vom Fürsten Salm- orstmar in der Rinde von *Fraxinus excelsior* entdeckten toffes nichts hinzuzufügen.

Die Zusammensetzung des Fraxin oder Paviin ent- pricht nach des Verf. und Kavalier's Analysen folgen- ler Formel, die ihre weitere Begründung erhalten wird:

		Berechnet.	Mittel d. Analysen.
C_{64}	= 384	51,27	51,22
H_{37}	= 37	4,94	5,13
O_{41}	= 328	43,79	43,65
	749	100,00	100,00

$$C_{64}H_{38}O_{41} = 2(C_{32}H_{18}O_{20}) + HO.$$

Die letzte Menge Wasser verliert das Fraxin sehr chwer. Lange Zeit bei 150° C. im Kohlensäurestrome er- tzt *geht diese* Wassermenge hinweg.

Das Fraxin lässt sich beträchtlich über 200° C. hitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Eine Porti wurde im Platinschiffchen über 200° C. erhitzt und ein Zeit bei dieser Temperatur erhalten.

Die Zusammensetzung des vollständig getrockne Fraxin oder Paviin ist folgende:

		Berechnet.	I.	II.
C_{32}	= 192	51,89	51,68	51,89
H_{18}	= 18	4,87	4,97	4,92
O_{20}	= 160	43,24	43,35	43,19
	370	100,00	100,00	100,00

Der Schmelzpunkt des bei 117° C. getrockneten F xin oder Paviin liegt bei 190° C. Das geschmolzene] viin ist blass gelblich und bleibt nach dem Erkalten amor leicht zu einem weissen Pulver zerreiblich. Bei dies Schmelzen entweicht das Wasser nicht. Bis 199° C. ku Zeit erhitztes Paviin gab bei der Analyse Zahlen, wel der Formel $2(C_{32}H_{18}O_{20}) + HO$ entsprechen, wie die folg den Daten zeigen.

0,1256 Grm. gaben 0,2359 Grm. Kohlensäure u 0,0567 Grm. Wasser oder in 100 Theilen:

C =	51,22
H =	5,02
O =	43,76
	100,00

Die Analysen von Kavalier, sowie die von mir h mitgetheilten, waren mit Substanz ausgeführt worden, durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gerein wurde. Das aus siedendem Weingeiste umkrystallisi Fraxin oder Paviin hat ein etwas verschiedenes Ausseh Es ist rein weiss, ohne den Stich ins Gelbe, welchen aus Wasser krystallisirte Präparat zeigt, es sintert bei 1 bis 117° C. erhitzt nicht zusammen und verliert sein Was in kürzerer Zeit und bereits bei 110—113° C. vollständ

Das Spaltungsproduct, welches aus dem Fraxin v Fraxinusrinde neben Zucker durch die Einwirkung v Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme des Wasse bades entsteht, kommt in allen Eigenschaften und Reacti nen, wie sie vom Fürsten Salm-Horstmar beschrieb wurden, überein mit dem Spaltungsproducte des Fra

oder Paviin aus Kastanienrinde, nur die Farbe dieser beiden Körper ist verschieden. Das Fraxetin aus Fraxin oder Fraxinusrinde ist rein weiss, das Fraxetin oder Paviëtin aus dem Fraxin der Kastanienrinde schön citrongelb gefärbt. Diese gelbe Farbe geht bei Erhitzen auf 120° C. in einer Kohlensäureatmosphäre in ein blasses Strohgelb über. Wird die Temperatur endlich so weit gesteigert, dass das Fraxetin sublimirt, so ist das Sublimat farblos und von dem Fraxetin aus Fraxinusrinde in nichts mehr verschieden. Der Unterschied scheint somit ein ähnlicher zu sein, wie bei farblosem und gelbem Santonin.

Nach den Analysen berechnet sich für das Fraxetin folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	I.	II.	III.	IV.
C_{20} =	120	57,69	57,70	57,72	57,50	57,44
H_8 =	8	3,85	4,04	4,04	3,92	3,93
O_{16} =	80	38,46	38,26	38,24	38,58	38,56
	208	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

0,1431 Grm. Fraxetin aus Rosskastanien-Fraxin im Kohlensäurestrom auf 200° C. erhitzt, wobei die Substanz in farblosen Krystallen als wollige Masse zu sublimiren begann, gaben 0,3034 Grm. Kohlensäure und 0,0528 Grm. Wasser, oder C 57,82 p.C., H 4,10 p.C., O 38,08 p.C.

2,0087 Grm. Fraxin aus Fraxinus mit Säure zerlegt, gaben 1,1091 Grm. Fraxetin oder 55,2148 p.C. Fraxetin. Die Formeln, welche für Fraxin und Fraxetin hier gegeben wurden, verlangen 55,54 p.C. Fraxetin. Der Zucker, welcher bei der Spaltung des Fraxin oder Paviin neben dem Fraxetin oder Paviëtin gebildet wird, unterscheidet sich in nichts von dem Traubenzucker. Er wurde sowohl durch Spaltung mittelst Schwefelsäure und Entfernung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt, als auch durch Spaltung mit Salzsäure, Versetzen des Filtrates mit überschüssigem, kohlensauren Bleioxyd, Abfiltriren, Eindampfen im Wasserbade, Auskochen des Rückstandes mit Alkohol und Verdampfen der alkoholischen Lösung im Wasserbade dargestellt. Der Zucker bleibt als fast farbloser Syrup zurück, welcher nach längerer Zeit zu Krystallen erstarrt.

0,2046 Grm. des noch gelblich gefärbten Zuckers gaben ...86 Grm. Kohlensäure und 0,1241 Grm. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	= 72	40,00	39,79
H_{12}	= 12	6,67	6,74
O_{12}	= 96	53,33	53,47
	180	100,00	100,00

Durch Umkrystallisiren aus siedendem, wasserfreien Weingeiste erhält man ihn rein weiss und wasserfrei.

Die Spaltung des Fraxin oder Paviin geht somit nach folgendem Schema vor sich:

$$C_{32}H_{18}O_{20} + 2.HO = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{20}H_8O_{10}\ ^{*)}.$$

Der Name Fraxetin oder Paviëtin wäre zweckmässig in *Fraxetinsäure* umzuändern, da die Fähigkeit des Fraxetin sich mit Basen zu verbinden, sowie seine saure Reaction entschieden dafür sprechen, dass das Fraxetin eine Säure ist. Denken wir uns diesen Körper als das Glied einer homologen Reihe, so würde das nächst niedere Glied $C_{18}H_6O_{10}$ sein, und dieser bis jetzt noch unbekannten Säure würde ein Aldehyd $C_{18}H_6O_8$, d. h. ein Körper von der Zusammensetzung des Aesculetin entsprechen. Das Aesculetin ist kein Aldehyd, wenn auch manche Eigenschaften dafür zu sprechen scheinen, es lässt sich aber mit Leichtigkeit in einen Aldehyd überführen, ohne dabei seine Zusammensetzung zu ändern, worüber weiter unten das Nähere sich angegeben findet.

II. Aesculetin.

Die Mengen von Aesculetin, die sich fertig gebildet in der Kastanienrinde vorfinden, sind äusserst gering, und 0,5 Grm. war die Ausbeute von 150 Pfund Rinde.

Aus Wasser umkrystallisirt und bei 118° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gab es folgende analytische Daten:

0,2081 Grm. lieferten 0,4614 Grm. Kohlensäure und 0,0647 Grm. Wasser.

---

*) Die Fraxetinsäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die Melansäure und unterscheidet sich um 4 Sauerstoffäquivalente, die sie mehr enthält, von der Chrysophansäure = $C_{20}H_8O_6$, durch ein Plus von sechs Sauerstoffäquivalenten von dem Oxydationsproduct $C_{20}H_8O_4$ des Naphthalin, durch ein Minus von zwei Wasserstoffäquivalenten von der Opiansäure = $C_{20}H_{10}O_{10}$, durch ein Minus von H_2O_2 von der Hemipinsäure = $C_{20}H_{10}O_{12}$.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{18}	= 108	60,67	60,47
H_6	= 6	3,37	3,45
O_8	= 64	35,96	36,08
	178	100,00	100,00

Alle Eigenschaften und Reactionen sind dieselben, wie
) dem Aesculetin zukommen, welches aus Aesculin durch
inwirkung von Säuren gebildet wird.

Wir haben durch die Versuche von A. W. Hofmann
ı dem Allylalkohol eine Substanz kennen gelernt, welche
it der grössten Leichtigkeit in den Aldehyd der Propion-
ure ohne Veränderung der Zusammensetzung übergeht.
ine ähnliche Umwandlung findet bei dem Aesculetin statt,
enn dasselbe mit den wässrigen Lösungen saurer schweflig-
urer Alkalien einige Minuten gekocht wird. Das Aescu-
tin löst sich dabei mit gelblicher Farbe auf, die bald ver-
hwindet. Aus einer solchen Lösung lässt sich kein un-
rändertes Aesculetin mehr darstellen. Die Lösung färbt
ch nach Zusatz einer Kali- oder Natronlösung unter Ab-
rption von Sauerstoff roth, ähnlich der Quercetinsäure von
lasiwetz. Mit Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, ent-
eht eine vorübergehende rothe Färbung, die bald in ein
ines Azurblau übergeht. Bei längerem Stehen an der
uft wird die blaue Farbe in Blutroth verändert und die
lüssigkeit zeigt die prachtvollste Fluorescenz. Aus dieser
lauen und rothen Flüssigkeit können verschiedene Farb-
offe von rother und grüner Farbe dargestellt werden, so
ie durch Reduction farblose Körper. Ich gehe hier nicht
uf die Producte näher ein, bemerke aber, dass sie
le auf 1 Aeq. Stickstoff, 18 Aeq. Kohlenstoff (N = 14;
= 6) enthalten. Ihre Entstehung erinnert an die Bildung
on blauen und rothen Farbstoffen aus Flechten, die Orcin
ntweder fertig gebildet enthalten, oder Stoffe, die Orcin zu
efern im Stande sind, und wollte man die Formel des
rcins = $C_{14}H_8O_4$ verdoppeln zu $C_{28}H_{16}O_8$, so wären in
er That Orcin und der aus dem Aesculetin entstehende
ldehyd = $C_{18}H_6O_8$ homologe Substanzen, die sich durch
H_{10} von einander unterscheiden.

Dass das Aesculetin bei dieser Umwandlung durch
hwefligsaure Alkalien keine Veränderung der Zusammen-

setzung erleidet, ergiebt sich aus der Analyse der Doppelverbindung. Aesculetin mit doppeltschwefligsaurem Natron gekocht, wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um den Ueberschuss des schwefligsauren Salzes zu zerstören. Durch Zusatz von Alkohol gelingt es, wiewohl nur mit Verlust an Substanz, das schwefelsaure Salz zuerst wegzuschaffen. Zuletzt fällt die Verbindung des Aldehyds mit saurem schwefligsauren Natron als weisse Krystallmasse nieder. Bei 110° C. gab diese Verbindung folgende Zahlen bei der Analyse:

0,2017 Grm. gaben 0,2743 Grm. Kohlensäure und 0,0512 Grm. Wasser.

0,1846 Grm. gaben 0,0456 Grm. schwefelsaures Natron.

Auf 100 Theile berechnet sich folgende Zusammensetzung für diese Verbindung:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{18}	= 108	37,11	37,09
H_8	= 8	2,75	2,82
O_{10}	= 80	27,49	27,04
NaO, S_2O_4	= 95	32,65	33,05
	291	100,00	100,00

$$C_{18}H_6O_8 + NaO, HO, S_2O_4 + HO.$$

Durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorantimon geht das Aesculetin in eine schöne, krystallisirte chlorhaltige Substanz über, die zur Entstehung mannigfacher Derivate Veranlassung giebt. Wird Aesculetin mit Wasser übergossen und *Natriumamalgam* eingetragen, so löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt und sich dabei intensiv roth färbt

Mit dem Aesculetin gleich zusammengesetzt ist das Daphnetin von Zwenger. Der dem Aesculetinaldehyd entsprechende Alkohol würde der Formel $C_{18}H_8O_8$ entsprechen und mit dem Aescigenin $C_{48}H_{38}O_8$ homolog sein.

III. Aesculetinhydrat.

Diese Substanz ist in bedeutend grösserer Menge als das Aesculetin in der Rosskastanienrinde enthalten. Es zeigt in seinen Reactionen eine so grosse Uebereinstimmung mit dem Daphnetin (dessen procentische Zusammensetzung besitzt, wenn das Daphnetin bei 100° getrocknet ist

Analyse verwendet wird), dass ich es für identisch mit Daphnetin hielt, was nicht der Fall ist. Daphnetin und Aesculetinhydrat unterscheiden sich durch die Reaction mit schwefligsauren Alkalien leicht von einander, das Daphnetin giebt bei der Behandlung mit diesen nach Zusatz von Ammoniak unter Absorption von Sauerstoff keine blaue Flüssigkeit.

Das Aesculetinhydrat scheidet sich aus seiner heissen wässrigen Lösung in kleinen körnigen Krystallen ab, es bedarf zu seiner Lösung eine grössere Menge von Wasser als das Aesculetin. Es löst sich wie das Daphnetin in concentrirter Schwefelsäure und siedender Salzsäure und fällt aus der ersten Lösung durch Zusatz von Wasser, aus der zweiten durch Abkühlung in Nadeln heraus, die gewöhnliches Aesculetin sind. Es löst sich wie Daphnetin in alkalischen Flüssigkeiten mit gelber Farbe, giebt mit Bleizuckerlösung und Barytwasser gelbe Niederschläge wie Aesculetin und Daphnetin. Es reducirt die salpetersaure Silberlösung beim Erwärmen, färbt sich mit Salpetersäure intensiv roth und giebt eine rothe Lösung wie Aesculetin und Daphnetin, färbt sich durch Eisenchlorid wie diese beiden Körper grün, die grüne Lösung wird durch Salzsäure entfärbt. Der Schmelzpunkt liegt über 250° C., die Substanz sublimirt aber schon bei einer Temperatur von 203° C. Die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die Fehling'sche Flüssigkeit wird durch diese Substanz reducirt, wie es beim Daphnetin der Fall ist. Die Aehnlichkeit beider Körper ist daher sehr gross. Die alkalischen Lösungen des Aesculetinhydrates fluoresciren aber deutlich, während beim Daphnetin eine Fluorescenz nicht wahrnehmbar ist.

Zwenger fand das Daphnetin, bei 100° C. getrocknet, zusammengesetzt wie folgt:

C	= 58,95	59,23	59,34
H	= 3,74	3,72	3,97
O	= 37,31	37,05	36,69
	100,00	100,00	100,00

Ich erhielt bei der Analyse des Aesculetinhydrates dieselben Zahlen.

	Berechnet.	I.	II.
C_{36} = 216	59,18	59,20	59,30
H_{13} = 13	3,56	3,72	3,78
O_{17} = 136	37,26	37,08	36,92
365	100,00	100,00	100,00

$$C_{36}H_{13}O_{17} = 2(C_{18}H_6O_8) + HO.$$

Das Wasser des Aesculetinhydrates geht weg, wenn die Substanz in einem Strome von Kohlensäure auf 200° C. erhitzt wird. Bei 203° C. beginnt die Sublimation. So erhitztes Aesculetinhydrat ist in Aesculetin umgewandelt. Eine Analyse desselben ergab folgendes Resultat:

0,1716 Grm. gaben 0,3792 Grm. CO_2 und 0,0542 Grm. HO oder C 60,27 p.C., H 3,51 p.C., O 26,22 p.C.

Aesculetinhydrat in wasserfreiem Weingeiste gelöst, mit concentrirter Salzsäure versetzt und einige Zeit im Wasserbade erhitzt, gab beim Erkalten Krystalle von Aesculetin. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

0,1682 Grm. bei 117° C. im Kohlensäurestrome getrocknet gaben 0,3738 Grm. Kohlensäure und 0,0527 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{18}	= 60,67	60,61
H_6	= 3,37	3,48
O_8	= 35,96	35,91
	100,00	100,00

Ich hatte mich zuvor durch einen Versuch überzeugt, dass das Aesculetin bei der Behandlung mit Salzsäure und Alkohol in der Siedhitze keine Veränderung erleidet. Eine Analyse des so behandelten Aesculetin gab folgende Zahlen:

0,1925 Grm. gaben bei 117° C. im Kohlensäurestrome getrocknet 0,4268 Grm. Kohlensäure und 0,0611 Grm. Wasser oder in 100 Theilen:

C	= 60,46
H	= 3,53
O	= 36,01
	100,00

Durch Lösen des Aesculetinhydrates in Ammoniak und Ausfällen durch Essigsäure wird es in Aesculetin umgewandelt.

IV. Aesculin.

Das Aesculin kommt bekanntlich in der Rinde in ziemlich bedeutender Menge vor und ist der Hauptmasse nach

in dem durch Bleiessig erzeugten Niederschlage enthalten, der in dem Filtrate entsteht, welches man durch Fällen eines wässerigen Decoctes der Rinde mit Bleizuckerlösung erhält. Aber kleine Mengen sind auch in diesem durch Bleizucker entstehenden Niederschlage enthalten. Man erhält es mit dem Fraxin oder Paviin zugleich, von dem es leicht zu trennen ist. Löst man ein Gemenge beider Körper in der kleinsten dazu erforderlichen Menge siedenden Wassers und lässt die Lösung erkalten, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Diesen erwärmt man vorsichtig, bis die langen, dünnen Fraxinkrystalle verschwunden sind und trennt das noch nicht gelöste Aesculin durch ein Leinwandfilter von der Lösung. Durch Wiederholung dieses Verfahrens reinigt man das Fraxin vom Aesculin und das Aesculin vom Fraxin.

0,2349 Grm. bei 117° C. im Kohlensäurestrome getrocknetes, so gewonnenes Aesculin gaben 0,4498 Grm. Kohlensäure und 0,1036 Grm. Wasser oder in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{60}	= 360	52,25	52,22
H_{33}	= 33	4,79	4,90
O_{37}	= 296	42,96	42,88
	689	100,00	100,00

$$C_{60}H_{33}O_{37} = 2(C_{30}H_{16}O_{18}) + HO.$$

Ich bemerke hier, dass Zwenger für das bei 100° C. getrocknete Daphnin folgende Zusammensetzung fand:

C = 52,50	52,60	52,17
H = 5,07	4,95	4,83
O = 42,43	42,45	43,00
100,00	100,00	100,00

Wird Aesculin nur ganz kurze Zeit bis auf 115° C. erhitzt in einem Strome von Kohlensäure, so enthält es um ein Aequivalent Wasser mehr. So getrocknetes Aesculin gab bei der Analyse:

0,2050 Grm. lieferten 0,3881 Grm. Kohlensäure und 0,0919 Grm. Wasser oder in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{60}	= 360	51,58	51,63
H_{34}	= 34	4,87	4,98
O_{38}	= 304	43,55	43,39
	698	100,00	100,00

$$C_{60}H_{34}O_{38} = 2(C_{30}H_{16}O_{18} + 2.HO).$$

V.

Ausser dem Aesculin, Aesculetin, Aesculetinhydrat und Fraxin oder Paviin ist in der Rinde noch eine Substanz in unendlich kleiner Menge enthalten, die in Form von citrongelben mikroskopischen Krystallen erscheint, dem Maclurin täuschend ähnlich. Dieser Körper mit Salzsäure in der Siedhitze behandelt, liefert als Spaltungsproduct Fraxetin oder Paviëtin. Da man aus circa 150 Pfund Rinde kaum 0,5 Grm. in reinem Zustande erhält, lässt sich mit dieser Substanz keine nähere Untersuchung anstellen, ehe nicht eine reichlichere Quelle zur Darstellung sich gefunden haben wird.

0,2164 Grm. Substanz bei 147° C. im Kohlensäurestrome getrocknet, gaben 0,3941 Grm. Kohlensäure und 0,1055 Grm. Wasser, was folgender procentischer Zusammensetzung entspricht:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{44}	= 264	49,63	49,67
H_{28}	= 28	5,26	5,42
O_{30}	= 240	45,11	44,91
	532	100,00	100,00

Die Entstehung des Fraxetin oder Paviëtin könnte demnach nach folgendem Schema vor sich gehen:

$$C_{44}H_{28}O_{30} + 4 . HO = C_{20}H_8O_{10} + 2(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Bei 115—117° C. getrocknet hält diese Substanz noch ein Aequivalent Wasser zurück.

Ehe ich diese Abhandlung schliesse, finde ich es für nöthig, noch einige Worte über das Daphnin und Daphnetin hier beizufügen.

Die Formeln, welche Zwenger für diese beiden Substanzen aufstellt, sind $C_{62}H_{34}O_{38}$ und $C_{38}H_{14}O_{18}$. Ich habe weiter oben darauf aufmerksam gemacht, dass die Zusammensetzung des Daphnins dieselbe ist, wie die des Aesculin und dass Daphnetin und das Hydrat des Aesculetin procentisch gleich zusammengesetzt sind.

Die Formeln des Daphnin und Daphnetin, wie sie Zwenger aufgestellt hat, als den wahren Ausdruck der Zusammensetzung dieser Körper genommen, würden es wahrscheinlich machen, dass das Daphnetin eine der Mandelsäure in gewisser Beziehung analoge Verbindung einer

Säure und eines Aldehyds wäre. Das Daphnetin = $C_{38}H_{14}O_{18}$ wäre $C_{18}H_6O_8$ oder Aesculetin + $C_{20}H_8O_{10}$, d. h. Fraxetinsäure, ohne Austritt der Elemente des Wassers mit einander verbunden, wie in der Mandelsäure die Elemente des Bittermandelöls oder Benzoësäurealdehydes mit den Elementen der Ameisensäure verbunden sind. Diese Anschauung ist jedoch nur dann zulässig und der Versuch ihrer experimentellen Begründung angezeigt, wenn die Richtigkeit der von Zwenger gegebenen Formeln begründet ist. Die Aufstellung der Formeln von Seite Zwenger's ist aber, was wohl zu beachten ist, eine rein willkürliche und für die Richtigkeit spricht nichts, als die ziemlich nahe Uebereinstimmung der gefundenen procentischen Zusammensetzung mit den Zahlen, welche diese Formeln verlangen.

Zwenger hat weder die Menge des Daphnetin noch die des Zuckers bestimmt, welche bei der Spaltung des Daphnin entstehen. Von Verbindungen ist nur die des Daphnetin mit Bleioxyd dargestellt, auf welche Zwenger die Formel $C_{38}H_{10}Pb_4O_{18}$ berechnet, welche 28,61 p.C. C und 1,25 p.C. H verlangt. Ich habe mit Dr. Schwarz eine Verbindung des Aesculetin mit Bleioxyd analysirt*), welche 28,71 p.C. C und 1,19 p.C. H enthielt. Zwenger fand in dem mit heissem Wasser gut gawaschenen Bleisalze 57,6 p.C. Bleioxyd, während ich und Schwarz (l. c.) 57,66 p.C. PbO fanden.

Da nun das Daphnin die Zusammensetzung des Aesculin, das Daphnetinbleioxyd die Zusammensetzung des Aesculetinbleioxydes und das bei 100° C. getrocknete Daphnetin die Zusammensetzung des Aesculetinhydrates hat, so versuchte ich, ob das Daphnetin bei 100° C. vollkommen trocken sei oder noch Wasser enthalte, mit einem Worte, ob ein bei einer höheren Temperatur getrocknetes Daphnetin 59,2 oder 60,6 p.C. Kohlenstoff enthalte.

0,1655 Daphnetin im Kohlensäurestrome bei 220° C. getrocknet, bei welcher Temperatur es zu sublimiren beginnt,

---

*) Decemberheft 1852 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Band IX, pag. 70 u. s. f.

gaben 0,3686 Kohlensäure, d. i. 60,7 p.C. Kohlenstoff. Das bei 100° C. getrocknete, mit dem Aesculetinhydrat gleich zusammengesetzte Daphnetin verliert somit vollständig getrocknet noch ein Atom Wasser und hat dann dieselbe Zusammensetzung wie das Aesculetin.

Demnach sind Daphnin und Aesculin, Daphnetin und Aesculetin isomere oder polymere Körper und die Formeln, welche Zwenger aufgestellt hat, nicht der Ausdruck der Zusammensetzung dieser Körper.

Was die Darstellungsmethode des Daphnin aus Seidelbast anbelangt, so halte ich es nicht für überflüssig, eine Abänderung des von Zwenger beschriebenen Verfahrens hier mitzutheilen, die mich schneller zum Ziele geführt hat.

Wenn Seidelbast mit Weingeist ausgekocht, der Weingeist durch Destillation entfernt ist (man setzt zuletzt etwas Wasser zu), der Rückstand mit Wasser ausgekocht und das wässerige Decoct durch 24 Stunden an einem kühlen Orte sich selbst überlassen wurde, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harze abfiltrirt und mit Bleizuckerlösung gefällt ist, wird durch basisch essigsaures Bleioxyd das Daphnin schon in der Kälte beinahe gänzlich ausgefällt, was durch Kochen an Niederschlag noch entsteht, ist nur wenig und liefert ein schwer zu reinigendes Daphnin. Der durch Bleiessig in der Kälte entstandene Niederschlag, in wenig Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, giebt nach Entfernung des Schwefelbleies durch ein Filter eine Flüssigkeit, die zur Honigconsistenz eingedampft wird. Nach dem Erkalten des Rückstandes fällt auf Zusatz von Wasser Harz nieder, welches abfiltrirt wird. Das Filtrat wird abermals zur Honigconsistenz des Rückstandes verdunstet und wieder mit Wasser nach dem Erkalten versetzt, wodurch eine neue Menge von Harz sich ausscheidet. Das Filtrat wird zum dritten Male zur Syrupdicke eingeengt und in einem Gefässe dieser Rückstand mit dem fünf- bis sechsfachen Volum von Aether geschüttelt, der sich intensiv goldgelb färbt und beim freiwilligen Verdunsten ein schön goldgelbes, durchsichtiges, amorphes Harz zurücklässt. Der Aether wird mehrere Male durch neuen Aether ersetzt, die durch Abgiessen von Aether getrennte, wässerige Flüssigkeit

ruhig hingestellt. Nach einer oder zwei Stunden erstarrt sie zu einem Brei von Daphnin-Krystallen, die man auf ein Filter von Leinwand bringt, mit wenig Wasser wäscht, auspresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Im Verlaufe von zwei Tagen lässt sich in dieser Weise das Daphnin aus dem Seidelbast gewinnen, wenn nicht mehr als 20 Pfund davon in Arbeit genommen werden. Die zu diesen Versuchen benützte Rinde war im Monate Juni gesammelt worden.

LXIV.
Ueber das Morin und die Moringerbsäure.

Von

H. Hlasiwetz und **L. Pfaundler.**

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLVIII.)

Die Präparate, welche zur Untersuchung dienten, haben wir nach folgendem Verfahren gewonnen:

Das geraspelte Gelbholz wird 2—3 Mal mit Wasser ausgekocht, die abgeseihten Flüssigkeiten auf die Hälfte des Gewichtes des angewandten Holzes eingedampft, und mehrere Tage stehen gelassen. Man findet dann am Boden des Gefässes einen krystallinischen gelben Absatz, den man auf Leinen sammelt, mit kaltem Wasser abspült, und trocken presst. Aus den Mutterlaugen setzt sich nach längerem Stehen noch mehr ab.

Die abgepresste Masse wird zerrieben, mit Wasser ausgekocht und siedend filtrirt.

Was nach zweimaligem Auskochen auf dem Filter bleibt, ist rohes Morin und etwas Morinkalk.

Man bringt diesen Rückstand in eine Schale, erhitzt mit Wasser, und setzt Salzsäure zu, um die Kalkverbindung zu zersetzen. Dann wirft man den Brei neuerdings auf ein

Filter, wäscht ihn gut aus, löst ihn in der nöthigen Menge heissen Alkohols, filtrirt die Lösung, und setzt ihr noch heiss etwa zwei Drittel des Volumens des Alkohols, heisses Wasser zu.

Sich selbst überlassen, krystallisirt in kurzer Zeit die grösste Menge des Morins in gelben Nadeln. Man krystallisirt dann zu vorläufiger Reinigung mehrmals aus schwachem Alkohol um. Die Lösung muss man durch kalk- und eisenfreie Filter laufen lassen. Sie bleibt aber stets gelblich gefärbt. Um sie zu entfärben, bringt man in der Lösung des Morins durch Bleizucker einen Niederschlag hervor, den man durch Schwefelwasserstoff in der erwärmten Flüssigkeit zersetzt. Das sich bildende Schwefelblei entfärbt, wiederholt man das Verfahren einige Male, bis zum Strohgelben, und die herausfallenden Krystalle haben dann nur einen schwach gelblichen Stich. Fällt man ihre Lösung in Alkohol mit Wasser, so erscheint die Substanz fast farblos. Auch Essigsäure kann als Lösungsmittel dienen. Das Morin krystallisirt aus alkoholischer Lösung in glänzenden, 1—3 Linien langen flachen Nadeln, die häufig zu Büscheln verwachsen sind. Es ist weniger leicht löslich in Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Alkalien, selbst alkalisch reagirende Salze, wie phosphorsaures und borsaures Natron, lösen es sehr schnell mit tief gelber Farbe. Säuren fällen das Morin aus solchen Lösungen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tief olivengrün. (Wagner giebt eine granatrothe Färbung an.) Eine ammoniakalische Morinlösung reducirt schon in der Kälte salpetersaures Silber. Noch eine sehr verdünnte alkalische Morinlösung reducirt beim Erwärmen die Trommer'sche Kupferflüssigkeit.

Ueber die Zusammensetzung des Morins und seine Formel enthalten wir uns, obgleich wir schon im Besitze einer grossen Anzahl analytischer Daten sind, noch bestimmter Angaben. Die bisher für dasselbe aufgestellten Formeln sind unrichtig. Es ist übersehen worden, dass das Morin *Wasser* enthält, welches es erst bei sehr hoher Temperatur *völlig* entlässt.

Es steht in nahem Zusammenhange mit dem Phloroglucin, denn dieses entsteht mit der grössten Leichtigkeit aus demselben. Es steht ferner in eben so naher Beziehung zu dem Quercetin. (Darüber behalten sich die Verf. weitere Mittheilung vor.)

Die sogenannte *Moringerbsäure* befindet sich in der Flüssigkeit, die man von dem rohen Morin abfiltrirt hat. Man dampft sie ein, und erhält bald nach dem Abkühlen einen Theil derselben. Aus den davon abfiltrirten Mutterlaugen fällt auf Zusatz von Salzsäure eine neue Partie, die als Kalksalz darin gelöst sein mochte.

Man reinigt durch oft wiederholtes Umkrystallisiren, wobei man die Flüssigkeit anfangs durch etwas Salzsäure, welche die Substanz nicht zersetzt, sauer erhält. Die Krystalle, die Flüssigkeit breiig erfüllend, wenn sie einigermassen concentrirt war, sind noch stark gelb gefärbt. Delffs*) hat beobachtet, dass der Körper farblos erhalten werden kann, wenn man die Krystalle unmittelbar nach dem Anschiessen zwischen Papier presst, wobei sich das Gelbfärbende in das Papier zieht, so dass durch Wiederholung dieser Operation immer lichtere, endlich farblose Krystallisationen entstehen. Eine gute Reinigungsmethode besteht darin, die, durch mehrmaliges Umkrystallisiren vorläufig gereinigte Substanz in heissem Wasser zu lösen, Essigsäure und dann Bleizuckerlösung zuzusetzen, so dass kein Niederschlag entsteht. Leitet man dann Schwefelwasserstoff in die warme Flüssigkeit, so entfärbt das herausfallende Schwefelblei sehr gut, und verfährt man mit den erhaltenen Krystallen 2—3 Mal in gleicher Weise, so erhält man zuletzt nur schwach gefärbte Lösungen und eben solche Krystalle.

Diese Darstellungs- und Trennungsmethode des Morins und der Moringerbsäure beruht, wie man sieht, ganz einfach auf der verschiedenen Löslichkeit derselben in Wasser.

Das Morin ist, wie Wagner ganz richtig angibt, selbst in heissem Wasser nur spurenweise löslich, die Moringerbsäure löst sich in kaltem zwar wenig, in heissem aber leicht

---

*) *Denkschrift zur Jubelfeier von* Dr. Chelius. Heidelberg 1862.

und reichlich. Die Kalkverbindungen beider Stoffe verhalten sich ähnlich.

Delffs, der behauptet, die Moringerbsäure sei nichts anderes als unreines Morin*), konnte das Vorkommen dieser Verbindung im Gelbholz wohl nur darum übersehen haben, weil er, wie es scheint, nur mit den krystallinischen Massen arbeitete, die sich in den Blöcken vorfinden; es ist wenigstens in seiner Abhandlung nirgends angegeben, dass er das Holz auch mit Lösungsmitteln behandelt habe.

Der Name „Moringerbsäure" ist nicht passend, weil die Verbindung keine Säure ist.

Wir schlagen vor, sie „*Maclurin*" zu nennen (von *Maclura tinctoria*, der Stammpflanze des Gelbholzes).

Bezüglich der Beschreibung ihrer Eigenschaften können wir auf das schon Bekannte, und besonders auf die zuletzt von Delffs gegebene Zusammenstellung verweisen. Seine Analysen aber, so wie auch die von Wagner, beziehen sich auf wasserhaltige Substanzen. Das Wasser ist vollkommen erst bei 130—140° zu entfernen. Delffs und Wagner trockneten blos bei 100°.

Die wasserfreie Substanz führte auf die Formel $C_{13}H_{10}O_6$, für die wir in den Spaltungsproducten die zureichendsten Beweise finden.

	$C_{13}H_{10}O_6$.	I.	II.
C	59,54	59,36	59,25
H	3,81	4,13	4,18

($C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$).		Wagner.	$C_{13}H_{10}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ **)	Delffs.
C	55,71	55,17	53,98	54,1
H	5,29	4,41	4,49	4,4

Eine von uns dargestellte *Bleiverbindung* entspricht dieser Formel gleichfalls. Fällt man eine mässig concentrirte Lösung des Maclurins siedend mit heisser verdünnter Bleizuckerlösung, und filtrirt nach dem Aufkochen schnell ab, so scheiden sich aus dem citrongelb gefärbten Filtrat bald kleine blätterige Krystalle ab (a). Der Rückstand auf dem

*) L. c. S. 12.

**) Diese Formel verlangt 9,34 p.C. Wasser, die aus Wagner's ...blen ausgerechnete 6,43 p.C. Wir fanden je nach der Dauer des ...cknens zwischen 6,8 und 8,5 p.C.

Filter nimmt nach einiger Zeit gleichfalls blätterige krystallinische Structur an (b). Einmal krystallinisch geworden, ist die Verbindung sehr schwer löslich, auch in siedendem Wasser.

Sie kann, ohne sich zu verändern, bis zu 170° erhitzt werden.

$C_{13}H_9PbO_6 + PbHO$.			
C	32,84	33,09	—
H	2,10	2,00	—
Pb_2O	46,00	45,76	46,50

Wagner trocknete seine Bleiverbindung bei 100° und fand C 32,01, H 2,17, PbO 44,27. Die Formel $C_{13}H_9PbO_6 + PbHO + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt C 31,56, H 2,22, PbO 45,16.

Behandelt man das Maclurin mit concentrirten Lösungen ätzender Alkalien in der Hitze, so zerfällt es in eine Säure und in Phloroglucin. Ein Theil Maclurin wurde mit einer Lösung von drei Theilen Aetzkali in einer Silberschale gekocht, und so weit eingeengt, bis die Masse eben breiig zu werden anfing: dann wieder Wasser zugefügt, mit Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction versetzt, das Ganze auf dem Wasserbade abgedampft, der Salzrückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Destillationsrückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Der reichlich fallende, etwas gefärbte Niederschlag enthält die Säure, die ablaufende Flüssigkeit das Phloroglucin.

Letzteres wird erhalten, wenn man mit Schwefelwasserstoff das Blei ausfällt und das Filtrat eindampft. Das Rohproduct entfärbt man mit Kohle. Das gereinigte Präparat ist allen Eigenschaften nach identisch mit dem, auf anderem Wege gewonnenen.

	$C_6H_6O_3$.	Gefunden.
C	57,13	56,92
H	4,76	4,85

	Berechnet.	Gefunden.
$C_6H_6O_3$	—	—
$2.H_2O$	22,22	22,31

Der mit Bleizucker erhaltene Niederschlag wurde unter

warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte, sehr wenig gefärbte Lösung giebt bei passender Concentration prismatische Krystalle, die mit Kohle sehr leicht völlig zu entfärben sind. Sie erreichen mehrere Linien Länge, sind dünn und spröde, und meistens zu Gruppen verwachsen. Sie sind leicht löslich in warmem, ziemlich in kaltem Wasser, lösen sich auch in kaltem Weingeist und absolutem Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive, schön blaugrüne Färbung. Einige Tropfen Sodalösung verwandeln sie in dunkelroth. Alkalien und Ammoniak färben die Lösung der reinen Substanz sehr unbedeutend röthlich. Concentrirte Schwefelsäure löst die Krystalle in der Kälte mit schwach gelblicher, beim Erwärmen bräunlicher Farbe. Salpetersaures Silber lässt die Lösung der Krystalle in der Kälte unverändert, wird in der Hitze aber und noch schneller auf Zusatz von Ammoniak reducirt. Eine Lösung von Fluorsilber wird schon in der Kälte reducirt. Alkalische Kupferoxydlösung giebt beim Erwärmen keine Ausscheidung von Kupferoxydul. Bleizucker giebt einen schneeweissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Die Reaction auf Lakmus und die Leichtigkeit, mit der kohlensaure Salze zersetzt werden, zeigt, dass die Verbindung eine entschiedene Säure ist. Ihr Geschmack ist schwach herbe, süsslich. Sie enthält Krystallwasser und entlässt dieses schon bei 100°, wobei sie verwittert. Bei etwa 170° schmilzt sie. Die geschmolzene Säure ist wasserklar und erstarrt schnell wieder krystallinisch.

Die Analysen führen zu den Formeln $C_7H_6O_4$ für die wasserfreie, und $C_7H_6O_4 . H_2O$ für die lufttrockene Substanz.

	$C_7H_6O_4$.	I.	II.
C	54,54	54,38	54,21
H	3,89	4,02	4,01

	Berechnet.	III.	IV.	V.
$C_7H_6O_4$	—	—	—	—
H_2O	10,46	10,52	10,74	10,61

Barytsalz. Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem *Baryt* erhalten, bildet farblose, krümliche Krystallaggregate,

die, unter dem Mikroskop zerdrückt, aus äusserst feinen kurzen Nadeln bestehen.

Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll violette Färbung.

	$C_7H_5BaO_4$.	Gefunden. I. II.
C	37,92	37,50
H	2,25	2,50
Ba	30,97	30,74

	Berechnet.	III.	IV.
$C_7H_5BaO_4$	—	—	—
$2\frac{1}{2}.H_2O$	16,80	16,98	16,72

Das *Kalksalz* ist dem Barytsalz ganz ähnlich, und bildet blumenkohlartige Krystallanhäufungen.

	$C_7H_5CaO_4$.	Gefunden.
C	48,55	48,40
H	2,89	3,16
Ca	11,56	11,32

	Berechnet.	Gefunden.
$C_7H_5CaO_4$	—	—
$2.H_2O$	17,22	17,55

Unterwirft man die Säure der trockenen Destillation, so geht ein farbloses Oel über, welches schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Dabei hinterbleiben nur Spuren eines braunen Rückstandes.

Das Product der Destillation ist Brenzkatechin, oder die sogenannte Brenzmoringerbsäure Wagner's.

Die Analyse gab:

	$C_6H_6O_2$.	Gefunden.
C	65,45	65,15
H	5,45	5,57

Es sind in der letzten Zeit drei Säuren beschrieben worden, welche die gleiche Zusammensetzung besitzen wie unsere, aus dem Maclurin dargestellte: das ist die Protokatechusäure Strecker's (Ann. CXVIII, 286); die Carbohydrochinonsäure von Hesse (Ann. CXII, 52) und die Oxysalicylsäure Lautemann's (Ann. CXX, 311).

Die Oxysalicylsäure krystallisirt ohne Krystallwasser; sie kann schon darum, wenn sie gleich auch Brenzkatechin bei der Destillation *liefert*, nicht identisch mit der unsrigen *sein*.

Die Carbohydrochinonsäure liefert bei der Destillation nach Lautemann Brenzkatechin, nach Hesse Hydrochinon.

Lautemann hält die Protokatechusäure und Carbohydrochinonsäure für identisch, Hesse nur für isomer (Ann. CXII, 221). Von der Erledigung dieser Frage würde es abhängen, ob unsere Säure gleichfalls identisch ist mit der Carbohydrochinonsäure.

Alle ihre Eigenschaften und Verhältnisse weisen darauf hin, dass sie Protokatechusäure ist.

Ist diese, wie Strecker annimmt, zweibasisch, so gestaltet sich die Formel des Maclurins zu

$$\left.\begin{array}{r}C_7H_4O_2\\ H.C_6H_5O_2\end{array}\right\}O_2$$

und es entspricht dann dem Phloretin, oder allgemein den zusammengesetzten Aethern. Mit Alkalien erhitzt, zerfällt es diesen entsprechend und giebt:

$$\underset{\text{Maclurin.}}{C_{13}H_{10}O_6} + H_2O = \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Protokatechusäure.}}{C_7H_6O_4}$$

LXV.
Ueber den Quercitrinzucker.

Von

H. Hlasiwetz und L. Pfaundler.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XLVIII.)

Bei der Darstellung einer grösseren Quantität Quercetin aus Quercitrin erhielten wir mehrere Lothe eines Zuckers, dessen Eigenschaften mit den vorhandenen Angaben über den Quercitrinzucker so wenig übereinstimmten, dass wir eine Wiederholung auch der Versuche über seine Zusammensetzung für nothwendig hielten.

Unser Quercitrin war aus Quercitronrinde nach Rochleder's Methode dargestellt. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure das Quercetin abgeschieden, die davon getrennte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, filtrirt, und bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abgedampft.

Nach wenigen Stunden schon war der Zucker in grossen Krystalldrusen und Krusten krystallisirt, erschien mit Wasser abgespült beinahe farblos, und wurde durch einmaliges Umkrystallisiren aus der mit etwas Thierkohle aufgekochten Lösung völlig rein erhalten. Es ist bemerkenswerth, wie schön und leicht er krystallisirt. Die Krystalle bilden sich meistens ausserordentlich regelmässig aus und erreichen mehr als ¼ Zoll im Durchmesser; sie sind absolut farblos, durchsichtig, glänzend, hart und mindestens eben so schön wie der bestkrystallisirte Rohrzucker.

Prof. Reuss in Prag fand, dass sie in ihren Combinationen, sowie in ihren Abmessungen ganz mit jenen des Rohrzuckers übereinstimmen. Nur das makrodiagonale Pinakoid $\infty\breve{P}\infty$, das beim Rohrzucker fast constant, und zwar meist stark entwickelt ist, fehlt, was den Krystallen einen auffallenden Habitus ertheilt*).

Als Löslichkeitsverhältniss in Wasser wurde bei 18° C. 47,09 Theile zu 100 Theilen Wasser, d. i. 1 Theil Zucker in 2,09 Theilen Wasser gefunden. Sie lösen sich auch leicht selbst in absolutem, erwärmten Alkohol. Sie krachen zwischen den Zähnen und schmecken süsser als Traubenzucker. Ihre Lösung dreht die Polarisationsebene. Bei einem Ge-

---

*) Es wurden sechs Krystalle gemessen:

Krystall Nr. 1: $oP.\frac{\breve{P}\infty}{2}.-\frac{\breve{P}\infty}{2}.-\frac{P\infty}{2}.\infty P.$

„ 2: $oP.\frac{\breve{P}\infty}{2}.-\frac{\breve{P}\infty}{2}.\frac{\bar{P}\infty}{2}.\infty P.\infty\bar{P}\infty.$

„ 3: wie Nr. 2.

„ 4: $oP.\frac{\breve{P}\infty}{2}.-\frac{\breve{P}\infty}{2}.\infty P$, Spuren von $\frac{P}{2}$.

„ 5: wie Nr. 1.

„ 6: wie Nr. 1 mit Spuren von $\frac{P}{2}$.

halte derselben von 10,23 pC. Zucker beobachteten wir in einer 128 Mm. langen Röhre bei der Uebergangsfarbe eine Drehung von 1° nach rechts. Daraus berechnet sich das Drehungsvermögen des Zuckers zu 0,0763°, dessen Verhältniss zu Quarz: 0,00318. Gährungsfähigkeit konnte nicht beobachtet werden. Kalte Schwefelsäure färbt schwach gelb, erwärmte dunkelbraun; ätzende Alkalien und Barytwasser färben beim Erwärmen gleichfalls dunkelgelb bis braun.

Die Analysen führen zu den Formeln $C_6H_{14}O_6$ für die lufttrockene und $C_6H_{12}O_5$ für die wasserfreie Substanz.

	$C_6H_{14}O_6$.	I.	II.
C	39,56	39,45	39,32
H	7,69	7,92	7,95

	$C_6H_{12}O_5$.	IV.	V.
C	43,90	43,58	43,53
H	7,32	7,45	7,34

	$C_6H_{12}O_5 . H_2O$.	III.
H_2O	9,89	9,98

Ueber das Reductionsvermögen des Zuckers für Kupferoxyd in alkalischer Lösung wurde eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, zu denen eine Fehling'sche Flüssigkeit diente, davon 10 C.C. durch 0,05 Grm. Traubenzucker reducirt wurden. Von einer Lösung unseres Quercitrinzuckers, die in 100 C.C. 0,2 Grm. enthielt wurde für 10 C.C. der Kupferlösung in sechs untereinander übereinstimmenden Versuchen 26,44 C.C. verbraucht.

Man hat hiernach:

1000 C.C. der Kupferlösung werden reducirt durch 5,000 Traubenzucker.

1000 C.C. der Kupferlösung werden reducirt durch 5,288 Quercitrinzucker.

Nitroverbindung. Trägt man den gepulverten Zucker in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure ein, indem man die Verhältnisse einhält wie bei der Darstellung des Nitromannits, so löst er sich zunächst ohne Gasentwickelung auf, und bald nachher scheidet sich eine weisse, zähe, bald hart werdende Substanz ab, deren Menge sich durch Zusatz von Wasser noch vermehrt. Sie ist unlöslich

in Wasser, löst sich aber sehr leicht in Alkohol. Sie krystallisirt zu erhalten gelang nicht, und man musste sich daher mit der Reinigung des Lösens in Alkohol und Fällen mit Wasser begnügen.

Sie schmilzt schon unter 100°. Ein Hammerschlag bewirkt eine schwache Explosion.

Die Analyse gab:

	$C_6\left(\begin{matrix}3(NO_2)\\H_9\end{matrix}\right)O_5$.	Gefunden.
C	24,08	24,41
H	2,01	3,05
N	14,04	14,21

Bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure erhält man als Hauptproduct eine der Zuckersäure ähnliche Säure, deren Verhältnisse genauer zu ermitteln wir später beabsichtigen. Oxalsäure wird hierbei nur spurenweise gebildet.

Ein Versuch, den Zucker durch Jodwasserstoff zu reduciren, zeigte, dass sich eine aromatisch riechende, ätherartige, ölige Jodverbindung bildet.

Man sieht, dass der untersuchte Zucker isomer ist mit dem Mannit und dem Melampyrin oder Dulcit*). Er hat zum Unterschiede von den beiden genannten den niedrigsten Schmelzpunkt (etwa 107° C., Mannit 160°**), Dulcit 182°) und verwandelt sich dabei in eine dem Mannitan analoge und damit isomere, wasserärmere Verbindung. Er hat ferner ein Rotationsvermögen, was den beiden anderen abgeht, er löst sich in warmem absoluten Alkohol leicht, während sich jene sehr wenig lösen, und er gab weder eine Barytverbindung noch bei der Oxydation Schleimsäure wie der Dulcit. Es ist aber auch gewiss, dass unser Zucker nicht identisch sein kann mit demjenigen, den zuerst Rigaud

*) Vergleiche Gilmer, Ann. d. Chem. CXXIII, 373; Erlenmeyer u. Wanklyn, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 5. Jahrg. p. 641.

**) Linnemann findet für den aus dem Zucker dargestellten 165—166°.

als Quercitrinzucker beschrieben hat*). Dessen Lösung braucht zum Krystallisiren 5—6 Tage, die Krystalle sind hellgelb und drehen die Polarisationsebene nicht.

Dieselben Eigenschaften scheinen Zwenger und Dronke am Quercitrinzucker beobachtet zu haben**). Rigaud findet ferner die Formel $C_{12}H_{15}O_{15} = C_{12}H_{12}O_{12} + 3.HO$. Zwenger und Dronke nehmen $C_{12}H_8O_8 + 6\ Aq.$ an***).

Die Verschiedenheit unseres Zuckers von dem Rigaud'schen Quercitrinzucker veranlasst uns, denselben mit den Namen *Isodulcit* zu bezeichnen, und wir kommen bei dieser Gelegenheit auf eine Ansicht zurück, die der Eine von uns schon früher ausgesprochen hat, dass es nämlich Quercitrine gebe, die verschiedene Zuckerarten enthalten †). Diess hat an sich durchaus nichts Unwahrscheinliches. Können sich in einer und derselben Pflanze mehrere Zuckerarten bilden, — und man weiss, dass Traubenzucker häufig neben Mannit vorkommt, — so ist es leicht zu begreifen, dass diese auch analoge Verbindungen mit einem zweiten Körper eingehen können, die um so ähnlicher sein werden, je ähnlicher die Zuckerarten sind. Solcher Verbindungen des Quercetins mit verschiedenen Zuckerarten kennt man jetzt nachgerade genug, um sie als Stütze dieser Ansicht zu gebrauchen. Das Rutin, das Robinin, wahrscheinlich auch das Rhamnin sind Verbindungen die sich unter einander und von dem Quercitrin nicht wesentlicher unterscheiden, als die Quercitrine aus der Färbereiche unter einander ††). Man wird ohne Zweifel einmal aus dem Quercitrin einen Gattungsbegriff bilden, und die Arten dieser Gattung ver-

*) Ann. XC, 295.
**) Ann. Suppl. I, p. 269.
***) Ann. CXXIII. 157.
†) Ann. CXII, 113.
††) Wir bedauern, das Quercitrin selbst, welches uns den neuen Zucker lieferte, nicht analysirt zu haben. Wir haben den ganzen Vorrath zersetzt, da sich eine solche Verschiedenheit nicht von vorn *herein* vermuthen liess. Vielleicht erhalten wir in der Folge noch *eine* Quantität desselben, mit der sich der Versuch nachtragen lässt.

halten sich dann nicht anders als z. B. die Aetherarten einer und derselben Säure.

Es ist sehr möglich, dass der Rigaud'sche Zucker $= C_6H_{12}O_6$ derjenige ist, aus dem sich in der Pflanze unter gewissen Vegetationsbedingungen der von uns gefundene $C_6H_{14}O_6$ bildet, gerade so wie aus Traubenzucker durch Gährung oder auf rein künstlichem Wege*) unter Wasserstoffaufnahme Mannit entsteht.

LXVI.
Chemische Notizen.

Von

Franz Stolba.

1) Zur Bestimmung des Wassergehaltes der krystallisirten Borsäure.

Versuche, die Borsäure mittelst Kieselflusssäure maasanalytisch zu bestimmen, nöthigten mich zur Bestimmung des Wassergehaltes einer vorräthigen, mit aller Sorgfalt selbst bereiteten krystallisirten Borsäure. Diese Bestimmung wurde in ganz einfacher Art ausgeführt. Ich hatte gefunden, dass eine Auflösung von 4 Theilen krystallisirtem Borax und 1 Theil krystallisirter Borsäure, so vorsichtig destillirt, dass nichts überspritzen konnte, ein von Borsäure freies Destillat lieferten. Gestützt auf diese Erfahrung wurden 4 Gewichtstheile reiner Borax in einem geräumigen Platintiegel in der eben genügenden Menge heissen Wassers gelöst und der erhaltenen Auflösung 1 Gewichtstheil der Borsäure mit der Vorsicht, jeden Verlust möglichst zu vermeiden, zugefügt. Die Borsäure senkte sich rasch zu Boden und ging beim vorsichtigen Drehen des Tiegels sehr bald in Lösung über. Diese Auflösung wurde im Luftbade sehr

*) *Linnemann*, Ann. d. Chem. CXXIII, 136.

vorsichtig zur Trockne eingedampft, der Tiegel wurde nun mit seinem Deckel bedeckt, und sehr allmählich einer steigenden Temperatur ausgesetzt. Es fand sich hierbei vortheilhaft, den Tiegel in eine gleiche Höhe neben die anfänglich möglichst kleine Flamme des Bunsen'schen Brenners zu bringen, und von der Seite an zu erhitzen. Man rückt allmählich mit der Flamme immer näher, bis die Flamme endlich den Tiegel ganz umspielt, alsdann bringt man den Tiegel in die entsprechende Höhe und erhitzt zum vollständigen Schmelzen.

Der Tiegelinhalt kann 10 Minuten der stärksten Hitze einer Bunsen'schen Lampe ausgesetzt werden, ohne sein Gewicht zu ändern.

Der verwendete Borax ergab einen Wassergehalt von 47,10 p.C.

Die Uebereinstimmung der Resultate ergiebt sich aus folgenden Belegen:

Versuch 1.

Genommen: Borax 1,409 Grm. = 0,7453 wasserf. Borax
„ kryst. Borsäure 0,350 Grm.
Erhalten Glührückstand 0,942 Grm.

0,942 — 0,7453 = 0,1967

also enthalten 0,350 krystallisirte Borsäure 0,1967 Grm. wasserfreie, und hieraus berechnet sich der Wassergehalt zu 43,82 p.C.

Versuch 2.

Genommen: Borax 1,602 Grm. = 0,8474 wasserf. Borax
„ kryst. Borsäure 0,4 Grm.
Erhalten Glührückstand 1,072 Grm.

1,072 — 0,8474 = 0,2246

also enthalten 0,4 Grm. kryst. Borsäure 0,2246 Grm. wasserfreie, und hieraus berechnet sich der Wassergehalt zu 43,85 p.C.

Versuch 3.

Genommen: Borax 1,839 Grm. = 0,9728 wasserf. Borax
„ kryst. Borsäure 0,450 Grm.
Erhalten Glührückstand 1,226 Grm.

1,226 — 0,9728 = 0,2532

also enthalten 0,450 Grm. kryst. Borsäure 0,2532 Grm. was-

rfreie, und hieraus berechnet sich der Wassergehalt zu ,74 p.C.

Zusammengestellt, ergab Versuch 1 den Wassergehalt 43,82 p.C.

Zusammengestellt, ergab Versuch 2 den Wassergehalt 43,85 p.C.

Zusammengestellt, ergab Versuch 3 den Wassergehalt 43,74 p.C.

Die Theorie verlangt 43,50 p.C.

Es ist nicht räthlich, zu diesen Bestimmungen offene atinschalen anzuwenden, da man leicht durch Verknistern erlust erleiden kann.

Ich habe auch die Dichte dieser krystallisirten Borsäure einer Quantität von 14 Grm. mittelst der gesättigten isserigen Lösung (deren Dichte = 1,0248 [15° C.]) bemmt und zu 1,4347 [15° C.] gefunden.

---

2) Anwendung des Borax in der Maassanalyse.

Man kann sich des Borax in der Maasanalyse häufig t Vortheil zur Titerstellung der Säuren bedienen. Der rax ist ein Salz, welches im Handel sehr rein vorkommt; den hier vorkommenden Sorten fand ich nur Spuren anrer Salze, auch lässt sich derselbe nöthigenfalls durch nkrystallisiren leicht reinigen. Der reine Borax verwittert cht bei gewöhnlicher Temperatur und kann sehr scharf wogen werden.

Es ist eines derjenigen Salze, in denen der Wassergelt, von verschiedenen Chemikern übereinstimmend, mit ner Differenz von höchstens 0,1 p.C. gefunden wurde. leiche Uebereinstimmung ergab die Bestimmung des Nangehaltes, der nur 16,3 p.C. beträgt, was ein günstiger nstand ist.

Die Anwesenheit der Borsäure beeinflusst den Eintritt r sauren Reaction mittelst der Säuren noch weniger als e Kohlensäure im kohlensauren Natron oder Kalk und an erhält schon mittelst Lakmustinctur ganz übereinstimende *Resultate*, da sich der Punkt des Eintritts der rothen

Färbung namentlich in heissen Flüssigkeiten sicher zu erkennen giebt. Man kann aber auch durch Anwendung eines passenden Indicators den Einfluss der Borsäure gänzlich umgehen.

Einen solchen bietet eine frisch bereitete Abkochung von Rothholzspähnen, welche gelb gefärbt ist, von Alkalien purpurn, von Säuren heller gelb bis röthlich gefärbt wird, äusserst empfindlich ist und von Borsäure nicht verändert wird. Man verwendet die von Stücken abgelösten, nicht aber die im Handel vorkommenden präparirten und veränderten Spähne.

Die erhaltenen Resultate liessen mir, was Uebereinstimmung anbelangt, nichts zu wünschen übrig.

(Vergl. dagegen Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, 1. Aufl., Bd. 2. 102. D. Red.)

---

3) Nachweisung kleiner Kupfermengen neben viel Alkalisalzen auf trockenem Wege.

Die azurblaue Färbung, welche das Chlorkupfer einer Flamme ertheilt, und welche eine äusserst empfindliche Reaction für dieses Metall abgiebt, wird durch die Anwesenheit von viel Alkalisalz verdeckt.

Auf folgende Art lässt sich jedoch in einem Gemenge, welches auf 1 Theil Kupfer 3000 Gewichtstheile Kochsalz enthält, das Kupfer leicht, rasch und bequem nachweisen. Das Salzgemenge wird mit ⅛ seines Volums Salmiak (sublimirten, reinen) in einer Achatschaale innig gemengt, und die Salzmasse mit Wasser oder besser reiner Salzsäure der Art befeuchtet, dass ein dicker Teig entsteht. Man bringt denselben auf ein Hölzchen, Glasstäbchen oder einen kleinen Knäuel von dünnem Eisendraht und erhitzt im *äussersten Saum* einer Spiritusflamme, die sich hierzu besser eignet als eine Gasflamme. Die azurblaue Färbung tritt sogleich unzweideutig ein. Der Zusatz von Salmiak befördert nicht allein die Bildung von Chlorkupfer, sondern hält durch seine Verdampfung die Temperatur so niedrig, dass die

Natronfärbung nicht in dem Grade eintreten kann, um die Kupferreaction zu verdecken. Ich habe auf diese Art das Kupfer in der Asche des Blutes, Bieres u. s. w. mit Leichtigkeit nachgewiesen.

Bezüglich des Eisendrathes muss ich noch bemerken, dass sich derselbe zur Beobachtung von Flammenfärbungen sehr eignet. Er wird hierzu am besten verwendet, indem man denselben am Ende zu einem gerstenkorngrossen Knäuel zusammenrollt. Ein solches hält eben so gut das Pulver der zu prüfenden Substanzen wie auch Tröpfchen einer Auflösung zurück; das gebrauchte Stück wird abgeschnitten und ein neuer Knäuel angemacht.

Bekanntlich beeinflusst die Anwesenheit des Eisens die Flammenfärbungen in keinem Grade, und kann ein 1 Meter langes Stück Blumendraht zu einigen Dutzend Versuchen dienen,

---

4) Das Schwefeleisen als Löthrohrreagens.

Das Schwefeleisen befördert in hohem Grade die Bildung von Beschlägen. Schmilzt man nämlich auf Kohle eine Substanz, welche einen Beschlag zu liefern vermag, mit Schwefeleisen zusammen, so erhält man einen viel deutlicheren Beschlag und auch in kürzerer Zeit.

Die Erscheinung tritt selbst bei Anwendung solcher Stoffe ein, die für sich oder mit Soda erhitzt kein oder nur ein unsicheres Resultat liefern. Als ich z. B. eine celtische Bronze, deren Zinngehalt 2 p.C. betrug, auf Kohle anhaltend erhitzte, um einen Beschlag zu erzeugen, verbrannte so viel Kohle, dass die entstandene Asche von dem Beschlage kaum zu unterscheiden war.

Beim Zusammenschmelzen mit Schwefeleisen jedoch entstand sehr bald ein deutlicher Beschlag.

Nicht jedes käufliche Schwefeleisen ist zu diesem Zwecke anwendbar. So wird z. B. hier in Prag von einem Manne ein vorzügliches Schwefeleisen dargestellt (1 Ctr. = 26 fl.), allein dasselbe liefert (in Folge der Mitanwendung von verzinntem Eisenblech bei der Darstellung) beim Erhitzen auf Kohle *einen sehr stark*en Zinnbeschlag.

Ich habe mich anfänglich zu meinen Versuchen des reinen Schwefelkieses bedient, allein derselbe zeigt den Uebelstand, beim Erhitzen heftig zu decrepitiren, weshalb er vor dem Gebrauche in einem Tiegel geglüht werden muss. Gegenwärtig wende ich ein aus Eisenfeile und Schwefelblüthe bereitetes zusammengesintertes Product an, welches auch die Bequemlichkeit gewährt, kleine Stückchen ohne Mühe ablösen zu können.

Bei dem Gebrauche schmelze ich die Substanz in Stückchen- oder Pulverform mit dem gleichen bis doppelten Volum Schwefeleisen zusammen. Die beförderte Bildung des Metallbeschlags scheint auf einer theilweisen Schwefelung des betreffenden Metalls durch das Schwefeleisen zu beruhen, da bekanntlich viele Schwefelmetalle leichter Beschläge liefern als das entsprechende Metall.

Ich wende diess Verhalten besonders zur Prüfung der Legirungen und Erze an, wo es nicht nothwendig ist Feilicht oder Pulver anzuwenden, da schon Stückchen genügen.

---

5) Künstlicher Gyps aus der Indigküpe.

Vor geraumer Zeit kam ich zufällig dazu wie die Arbeiter einer Maschinenfabrik eine Indigküpe aus einander nahmen.

Das Innere des grossen Bottichs war allerseits mit einer Substanz überzogen, die stellenweise bis ein Zoll Dicke erreichte.

Die Substanz war ganz frisch so zerreiblich, dass sie zwischen den Fingern zerbröckelt werden konnte — und wurde von mir für Gyps erkannt, welcher durch etwas Indigo blau gefärbt war und eine sehr geringe Menge mechanisch beigemengten Eisenoxydhydrats enthielt.

Nach einigen Tagen erlangte sie durch Austrocknen eine ziemliche Festigkeit und ist jetzt nach zwei Jahren so fest, hart und klingend wie ein Mineral.

Am Bruche zeigt sich eine ausgezeichnete Schichtung, hervorgehoben durch die bald hellere, bald dunklere Nüance von Blau, hier und da sitzen kleine Gypskrystalle.

Beim Erhitzen beim Luftzutritt brennt sie sich röthlich weiss — im Glasröhrchen erhitzt liefert sie neben Wasser eine kleine Menge von Indigblau.

Der Glühverlust wurde von mir zu 21,36 p.C. bestimmt; der natürliche Gyps enthält 20,94 p.C. Krystallwasser.

Der so starke Ansatz von Gyps rührt von einer Eisenvitriolküpe, aus welcher sich bei jedesmaliger Zurichtung neben einem lockeren leicht zu entfernenden Bodensatz von Eisenoxydhydrat und Kalk, auch eine fest anhaftende zusammenhängende Gypsrinde absetzte.

---

6) Die Einwirkung des Kupfers auf Stangenschwefel auf nassem Wege.

Bei Gelegenheit einer Versuchsreihe über die Einwirkung der Schwefelsäure auf verschiedene Stoffe bei Gegenwart von Kupfer, habe ich folgende Beobachtung gemacht. Wenn man feinzertheiltes Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure von etwa 25 p.C. Hydrat erhitzt, so überzieht sich der zugesetzte Stangenschwefel, sobald die Flüssigkeit zu kochen beginnt und die Kupfertheilchen in die Höhe gerissen werden mit einer dunklen Rinde von Schwefelkupfer. Diese ist zuweilen braun, gewöhnlich jedoch prachtvoll indigfarben, meist desto schöner, je länger die Einwirkung stattfand.

Kocht man indess zu lange, so steigt der Siedepunkt bis zum Schmelzpunkte des Schwefels und der Schwefelkuchen wird mit einer stärkeren jedoch minder schönen Rinde überzogen.

Statt der verdünnten Schwefelsäure kann man auch, jedoch mit minder günstigem Erfolge, Wasser und Salzlösungen anwenden.

Nimmt man statt des feinzertheilten Metalls, galvanisch gefälltes oder überhaupt solches, welches beim Kochen durch Aneinanderreiben leicht Kupferpartikelchen ablöst, so ist der Erfolg derselbe, nur bedarf er einer längeren Zeit. Ganz dichtes Kupfer, z. B. Stückchen von Münzen, wirkt *jedoch auch* beim Kochen nur unbedeutend ein —

nur an den Stellen, wo das Metall den Stangenschwefel berührt, zeigen sich kleine Flecken; kann der Schwefel jedoch schmelzen, so überzieht er sich dort, wo er auf dem blanken Metall aufruht, mit einer blauen Rinde.

Man erreicht denselben Zweck auch in der Kälte, freilich erst in einigen Tagen, wenn man die Oberfläche des Stangenschwefels, den man in Wasser oder besser verdünnte Schwefelsäure taucht, mit feinzertheiltem Kupfer dadurch in Berührung bringt, dass man das Gefäss von Zeit zu Zeit schüttelt, die so erhaltene Rinde zeichnet sich durch eine besonders schön indigblaue Farbe aus.

Lässt man den Stangenschwefel auf compactem Kupfer liegen, so überzieht sich bloss die Stelle, wo der Schwefel auf dem Metall aufruht, mit blauen Flecken. Stangenschwefel kann mit Kupfersalzen gekocht werden, ohne sich zu verändern, es muss zum Eintritte dieser Erscheinung metallisches Kupfer zugegen sein, wodurch sich auch der günstige Einfluss der Schwefelsäure, die das Metall blank erhält erklärt. Ob die an dem Schwefel so fest haftende Rinde Einfach- oder Halb-Schwefelkupfer, oder ein Gemenge beider ist, konnte ich durch den Versuch nicht entscheiden, ich halte jedoch die schöne blaue für Einfach-Schwefelkupfer. Kleine Figuren aus Gyps u. dergl. auf eine entsprechende Art mit einer solchen schönen blauen Rinde überzogen, nehmen sich sehr nett aus.

Das zu diesen Versuchen nothwendige feinzertheilte Kupfer stelle ich so dar. Einer ammoniakalischen Kupferoxydauflösung wird eine genügende Menge Traubenzuckerauflösung und hierauf so viel Kalilauge zugesetzt, dass eine starke bleibende Fällung erfolgt. Das Ganze wird erhitzt und 10—15 Minuten im Kochen erhalten. Das so reducirte sehr fein zertheilte Metall wird durch Decantation mit heissem Wasser, hierauf im Filter wohl ausgesüsst und rasch an einem heissen Orte getrocknet.

Einmal trocken oxydirt es sich nur unbedeutend, ich hatte es Monate lang auf dem Filter im Laboratorium liegen, ohne dass es sich verändert hätte; beim Reiben mit dem Fingernagel nimmt es den herrlichsten Kupferglanz an. Wurde bei der Darstellung nicht hinreichend lange erhitzt,

so ist noch etwas Kupferoxydul beigemengt, welches man, wo es darauf ankommt, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht beseitigen kann.

Ich hatte diese Darstellung des metallischen Kupfers ursprünglich für die quantitative Bestimmung dieses Metalls ins Auge gefasst, musste jedoch hiervon hauptsächlich deshalb abstehen, weil das so reducirte Metall theilweise durch die dichtesten Filter geht. — Dass das so erhaltene Product wirklich das Metall sei, davon habe ich mich durch Kochen mit Salzsäure und durch andere Versuche überzeugt.

---

7) Krystallisirtes Glas.

Durch besondere Gefälligkeit gelangte ich vor einiger Zeit in den Besitz mehrerer Stücke krystallisirten gefärbten Glases. Sie wurden in einer Glasfabrik, in welcher gefärbte Glassätze erzeugt werden, und zwar in dem Aschenfalle unter der Asche aufgelesen. Sämmtliche Proben, ich erhielt solche von violetter, grüner, blauer, rother, gelber Farbe, bildeten Cylinder von etwa 1 Zoll Dicke und bis 4 Zoll Länge.

Das Glas war theils durchaus krystallisirt, theils wechselte es mit amorpher Glasmasse. Der krystallinische Theil besteht aus etwa erbsengrossen Kugeln, die aus äusserst feinen vom Centrum ausgehenden Strahlen gebildet werden, und in einander greifen.

Bezüglich der Farbe ist das krystallisirte Glas meist weiss nur mit einem Stich ins Grünliche oder Röthliche, während die ansitzende amorphe Glasmasse eine sehr starke und schöne Färbung zeigt. Stellenweise finden sich in dem amorphen Antheile radiale vollkommen runde Kugeln des krystallisirten Antheiles.

Das sehr allmähliche Erkalten der in den sehr heissen Aschenfall gefallenen Glasstücke musste die Krystallisation ausserordentlich begünstigen und zugleich dort, wo der Glassatz keine günstige Zusammensetzung hatte, eine Trennung in den schwer schmelzbaren krystallisirten und den *leichtflüssigen* amorphen Antheil ungemein erleichtern.

Die Stücke rühren aus einem Glasofen zu Morgenstern in Böhmen.

---

8) Grünfärbung des Holzes durch verdünnte Schwefelsäure.

Ich habe schon seit geraumer Zeit die Beobachtung gemacht, dass sich Stückchen weichen Holzes, welche in die Schwefelsäure eines lange im Gebrauch gewesenen Exsiccators zufällig gelangten, nach dem Herausnehmen sehr bald schön grün färbten. Dieselbe Beobachtung wurde auch von anderer Seite gemacht und mir mitgetheilt, was mich veranlasste, in dieser Beziehung einige Versuche anzustellen.

Der Versuch gelingt am Schönsten, wenn man Sägespähne weichen Holzes mit nur sehr verdünnter Schwefelsäure innig mengt, dass dieselben eben nur befeuchtet werden. Die hierzu dienliche Schwefelsäure hatte sich durch mehrtägiges Stehen an einem feuchten Orte von selbst verdünnt.

Die so präparirten Sägespähne nehmen schon in einigen Minuten eine deutliche grüne Färbung an, welche schon in einigen Stunden ihr Maximum erreicht, wo sich die Spähne prachtvoll moosgrün gefärbt zeigen.

Die Färbung bleibt mehrere Stunden, nach und nach nimmt sie ab und die Sägespähne werden bräunlich.

Bringt man die schön grün gefärbten Spähne ins Wasser oder in eine alkalische Lösung, so verliert sich die Färbung sogleich.

Es gelang mir nicht, die Ursache der grünen Färbung zu ermitteln, ebensowenig wie die Abscheidung eines Farbstoffes.

LXVII.

usammensetzung der Polirschiefer und der Kieselguhr aus Böhmen.

Von

Dr. **Robert Hoffmann** in Prag.

A. Polirschiefer.

Ich unterzog die in mehrfacher Beziehung so interessanten Polirschiefer, welche in Böhmen an einigen Stellen rkommen, einer chemischen Analyse und zwar wurden e folgenden Schiefer untersucht:

Polirschiefer von Kutschlin unweit Bilin, welcher auf dem ipelberge eine Süsswasserablagerung von sehr beschränkn Umfange bildet.

Polirschiefer von Meistersdorf. Dieser Schiefer wurde erst der neuesten Zeit in der Nähe des genannten Ortes gemden. Er unterscheidet sich von dem Biliner Schiefer rch seine Härte und graue Farbe und hat nur ein sehr deutliches blättriges Gefüge.

Die Analyse dieser Schiefer ergab die folgenden Reltate:

Es enthielten 100 Gewichtstheile des Polirschiefers von:

	Bilin:		Meistersdorf:
	Obere Schicht.	Untere Schicht. (Saugschiefer).	
Ammoniak	0,03	0,01	0,34
Kali	0,02	0,30	0,24
Natron	0,30	Spur	Spur
Magnesia	—	0,43	0,36
Kalkerde	0,41	0,44	0,64
Eisenoxyd, Thonerde	6,81	5,40	5,60
Schwefelsäure	0,12	Spur	0,54
Phosphorsäure	0,24	Spur	Spur
Chlor	—	—	—
Kieselsäure	74,20	80,30	72,60
Organische Stoffe	4,20	1,30	13,20
Wasser	13,30	10,90	7,00
	99,63	99,48	100,52

vorsichtig zur Trockne eingedampft, der Tiegel wurde nun mit seinem Deckel bedeckt, und sehr allmählich einer steigenden Temperatur ausgesetzt. Es fand sich hierbei vortheilhaft, den Tiegel in eine gleiche Höhe neben die anfänglich möglichst kleine Flamme des Bunsen'schen Brenners zu bringen, und von der Seite an zu erhitzen. Man rückt allmählich mit der Flamme immer näher, bis die Flamme endlich den Tiegel ganz umspielt, alsdann bringt man den Tiegel in die entsprechende Höhe und erhitzt zum vollständigen Schmelzen.

Der Tiegelinhalt kann 10 Minuten der stärksten Hitze einer Bunsen'schen Lampe ausgesetzt werden, ohne sein Gewicht zu ändern.

Der verwendete Borax ergab einen Wassergehalt von 47,10 p.C.

Die Uebereinstimmung der Resultate ergiebt sich aus folgenden Belegen:

Versuch 1.

Genommen: Borax 1,409 Grm. = 0,7453 wasserf. Borax
„ kryst. Borsäure 0,350 Grm.
Erhalten Glührückstand 0,942 Grm.

0,942 − 0,7453 = 0,1967

also enthalten 0,350 krystallisirte Borsäure 0,1967 Grm. wasserfreie, und hieraus berechnet sich der Wassergehalt zu 43,82 p.C.

Versuch 2.

Genommen: Borax 1,602 Grm. = 0,8474 wasserf. Borax
„ kryst. Borsäure 0,4 Grm.
Erhalten Glührückstand 1,072 Grm.

1,072 — 0,8474 = 0,2246

also enthalten 0,4 Grm. kryst. Borsäure 0,2246 Grm. wasserfreie, und hieraus berechnet sich der Wassergehalt zu 43,85 p.C.

Versuch 3.

Genommen: Borax 1,839 Grm. = 0,9728 wasserf. Borax
„ kryst. Borsäure 0,450 Grm.
Erhalten Glührückstand 1,226 Grm.

1,226 — 0,9728 = 0,2532

also enthalten 0,450 Grm. kryst. Borsäure 0,2532 Grm. was-

rfreie, und hieraus berechnet sich der Wassergehalt zu ,74 p.C.

Zusammengestellt, ergab Versuch 1 den Wassergehalt 43,82 p.C.

Zusammengestellt, ergab Versuch 2 den Wassergehalt 43,85 p.C.

Zusammengestellt, ergab Versuch 3 den Wassergehalt 43,74 p.C.

Die Theorie verlangt 43,50 p.C.

Es ist nicht räthlich, zu diesen Bestimmungen offene atinschalen anzuwenden, da man leicht durch Verknistern rlust erleiden kann.

Ich habe auch die Dichte dieser krystallisirten Borsäure einer Quantität von 14 Grm. mittelst der gesättigten isserigen Lösung (deren Dichte = 1,0248 [15° C.]) bemmt und zu 1,4347 [15° C.] gefunden.

---

2) Anwendung des Borax in der Maassanalyse.

Man kann sich des Borax in der Maasanalyse häufig t Vortheil zur Titerstellung der Säuren bedienen. Der rax ist ein Salz, welches im Handel sehr rein vorkommt; den hier vorkommenden Sorten fand ich nur Spuren anrer Salze, auch lässt sich derselbe nöthigenfalls durch nkrystallisiren leicht reinigen. Der reine Borax verwittert cht bei gewöhnlicher Temperatur und kann sehr scharf wogen werden.

Es ist eines derjenigen Salze, in denen der Wassergelt, von verschiedenen Chemikern übereinstimmend, mit ner Differenz von höchstens 0,1 p.C. gefunden wurde. leiche Uebereinstimmung ergab die Bestimmung des Nangehaltes, der nur 16,3 p.C. beträgt, was ein günstiger mstand ist.

Die Anwesenheit der Borsäure beeinflusst den Eintritt r sauren Reaction mittelst der Säuren noch weniger als e Kohlensäure im kohlensauren Natron oder Kalk und an erhält schon mittelst Lakmustinctur ganz übereinstimende *Resultate*, da sich der Punkt des Eintritts der rothen

Färbung namentlich in heissen Flüssigkeiten sicher zu erkennen giebt. Man kann aber auch durch Anwendung eines passenden Indicators den Einfluss der Borsäure gänzlich umgehen.

Einen solchen bietet eine frisch bereitete Abkochung von Rothholzspähnen, welche gelb gefärbt ist, von Alkalien purpurn, von Säuren heller gelb bis röthlich gefärbt wird, äusserst empfindlich ist und von Borsäure nicht verändert wird. Man verwendet die von Stücken abgelösten, nicht aber die im Handel vorkommenden präparirten und veränderten Spähne.

Die erhaltenen Resultate liessen mir, was Uebereinstimmung anbelangt, nichts zu wünschen übrig.

(Vergl. dagegen Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode, 1. Aufl., Bd. 2. 102. D. Red.)

---

3) Nachweisung kleiner Kupfermengen neben viel Alkalisalzen auf trockenem Wege.

Die azurblaue Färbung, welche das Chlorkupfer einer Flamme ertheilt, und welche eine äusserst empfindliche Reaction für dieses Metall abgiebt, wird durch die Anwesenheit von viel Alkalisalz verdeckt.

Auf folgende Art lässt sich jedoch in einem Gemenge, welches auf 1 Theil Kupfer 3000 Gewichtstheile Kochsalz enthält, das Kupfer leicht, rasch und bequem nachweisen. Das Salzgemenge wird mit $\frac{1}{8}$ seines Volums Salmiak (sublimirten, reinen) in einer Achatschaale innig gemengt, und die Salzmasse mit Wasser oder besser reiner Salzsäure der Art befeuchtet, dass ein dicker Teig entsteht. Man bringt denselben auf ein Hölzchen, Glasstäbchen oder einen kleinen Knäuel von dünnem Eisendraht und erhitzt im *äussersten Saum* einer Spiritusflamme, die sich hierzu besser eignet als eine Gasflamme. Die azurblaue Färbung tritt sogleich unzweideutig ein. Der Zusatz von Salmiak befördert nicht allein die Bildung von Chlorkupfer, sondern hält durch seine Verdampfung die Temperatur so niedrig, dass die

Natronfärbung nicht in dem Grade eintreten kann, um die Kupferreaction zu verdecken. Ich habe auf diese Art das Kupfer in der Asche des Blutes, Bieres u. s. w. mit Leichtigkeit nachgewiesen.

Bezüglich des Eisendrathes muss ich noch bemerken, dass sich derselbe zur Beobachtung von Flammenfärbungen sehr eignet. Er wird hierzu am besten verwendet, indem man denselben am Ende zu einem gerstenkorngrossen Knäuel zusammenrollt. Ein solches hält eben so gut das Pulver der zu prüfenden Substanzen wie auch Tröpfchen einer Auflösung zurück; das gebrauchte Stück wird abgeschnitten und ein neuer Knäuel angemacht.

Bekanntlich beeinflusst die Anwesenheit des Eisens die Flammenfärbungen in keinem Grade, und kann ein 1 Meter langes Stück Blumendraht zu einigen Dutzend Versuchen dienen.

---

4) Das Schwefeleisen als Löthrohrreagens.

Das Schwefeleisen befördert in hohem Grade die Bildung von Beschlägen. Schmilzt man nämlich auf Kohle eine Substanz, welche einen Beschlag zu liefern vermag, mit Schwefeleisen zusammen, so erhält man einen viel deutlicheren Beschlag und auch in kürzerer Zeit.

Die Erscheinung tritt selbst bei Anwendung solcher Stoffe ein, die für sich oder mit Soda erhitzt kein oder nur ein unsicheres Resultat liefern. Als ich z. B. eine celtische Bronze, deren Zinngehalt 2 p.C. betrug, auf Kohle anhaltend erhitzte, um einen Beschlag zu erzeugen, verbrannte so viel Kohle, dass die entstandene Asche von dem Beschlage kaum zu unterscheiden war.

Beim Zusammenschmelzen mit Schwefeleisen jedoch entstand sehr bald ein deutlicher Beschlag.

Nicht jedes käufliche Schwefeleisen ist zu diesem Zwecke anwendbar. So wird z. B. hier in Prag von einem Manne ein vorzügliches Schwefeleisen dargestellt (1 Ctr. = 26 fl.), allein dasselbe liefert (in Folge der Mitanwendung von verzinntem Eisenblech bei der Darstellung) beim Erhitzen auf Kohle einen sehr starken Zinnbeschlag.

Ich habe mich anfänglich zu meinen Versuchen des reinen Schwefelkieses bedient, allein derselbe zeigt den Uebelstand, beim Erhitzen heftig zu decrepitiren, weshalb er vor dem Gebrauche in einem Tiegel geglüht werden muss. Gegenwärtig wende ich ein aus Eisenfeile und Schwefelblüthe bereitetes zusammengesintertes Product an, welches auch die Bequemlichkeit gewährt, kleine Stückchen ohne Mühe ablösen zu können.

Bei dem Gebrauche schmelze ich die Substanz in Stückchen- oder Pulverform mit dem gleichen bis doppelten Volum Schwefeleisen zusammen. Die beförderte Bildung des Metallbeschlags scheint auf einer theilweisen Schwefelung des betreffenden Metalls durch das Schwefeleisen zu beruhen, da bekanntlich viele Schwefelmetalle leichter Beschläge liefern als das entsprechende Metall.

Ich wende diess Verhalten besonders zur Prüfung der Legirungen und Erze an, wo es nicht nothwendig ist Feilicht oder Pulver anzuwenden, da schon Stückchen genügen.

---

5) Künstlicher Gyps aus der Indigküpe.

Vor geraumer Zeit kam ich zufällig dazu wie die Arbeiter einer Maschinenfabrik eine Indigküpe aus einander nahmen.

Das Innere des grossen Bottichs war allerseits mit einer Substanz überzogen, die stellenweise bis ein Zoll Dicke erreichte.

Die Substanz war ganz frisch so zerreiblich, dass sie zwischen den Fingern zerbröckelt werden konnte — und wurde von mir für Gyps erkannt, welcher durch etwas Indigo blau gefärbt war und eine sehr geringe Menge mechanisch beigemengten Eisenoxydhydrats enthielt.

Nach einigen Tagen erlangte sie durch Austrocknen eine ziemliche Festigkeit und ist jetzt nach zwei Jahren so fest, hart und klingend wie ein Mineral.

Am Bruche zeigt sich eine ausgezeichnete Schichtung, hervorgehoben durch die bald hellere, bald dunklere Nüance von Blau, hier und da sitzen kleine Gypskrystalle.

Beim Erhitzen beim Luftzutritt brennt sie sich röthlich weiss — im Glasröhrchen erhitzt liefert sie neben Wasser eine kleine Menge von Indigblau.

Der Glühverlust wurde von mir zu 21,36 p.C. bestimmt; der natürliche Gyps enthält 20,94 p.C. Krystallwasser.

Der so starke Ansatz von Gyps rührt von einer Eisenvitriolküpe, aus welcher sich bei jedesmaliger Zurichtung neben einem lockeren leicht zu entfernenden Bodensatz von Eisenoxydhydrat und Kalk, auch eine fest anhaftende zusammenhängende Gypsrinde absetzte.

---

6) Die Einwirkung des Kupfers auf Stangenschwefel auf nassem Wege.

Bei Gelegenheit einer Versuchsreihe über die Einwirkung der Schwefelsäure auf verschiedene Stoffe bei Gegenwart von Kupfer, habe ich folgende Beobachtung gemacht. Wenn man feinzertheiltes Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure von etwa 25 p.C. Hydrat erhitzt, so überzieht sich der zugesetzte Stangenschwefel, sobald die Flüssigkeit zu kochen beginnt und die Kupfertheilchen in die Höhe gerissen werden mit einer dunklen Rinde von Schwefelkupfer. Diese ist zuweilen braun, gewöhnlich jedoch prachtvoll indigfarben, meist desto schöner, je länger die Einwirkung stattfand.

Kocht man indess zu lange, so steigt der Siedepunkt bis zum Schmelzpunkte des Schwefels und der Schwefelkuchen wird mit einer stärkeren jedoch minder schönen Rinde überzogen.

Statt der verdünnten Schwefelsäure kann man auch, jedoch mit minder günstigem Erfolge, Wasser und Salzlösungen anwenden.

Nimmt man statt des feinzertheilten Metalls, galvanisch gefälltes oder überhaupt solches, welches beim Kochen durch Aneinanderreiben leicht Kupferpartikelchen ablöst, so ist der Erfolg derselbe, nur bedarf er einer längeren Zeit.

Ganz dichtes Kupfer, z. B. Stückchen von Münzen, *wirkt jedoch auch* beim Kochen nur unbedeutend ein —

nur an den Stellen, wo das Metall den Stangenschwefel berührt, zeigen sich kleine Flecken; kann der Schwefel jedoch schmelzen, so überzieht er sich dort, wo er auf dem blanken Metall aufruht, mit einer blauen Rinde.

Man erreicht denselben Zweck auch in der Kälte, freilich erst in einigen Tagen, wenn man die Oberfläche des Stangenschwefels, den man in Wasser oder besser verdünnte Schwefelsäure taucht, mit feinzertheiltem Kupfer dadurch in Berührung bringt, dass man das Gefäss von Zeit zu Zeit schüttelt, die so erhaltene Rinde zeichnet sich durch eine besonders schön indigblaue Farbe aus.

Lässt man den Stangenschwefel auf compactem Kupfer liegen, so überzieht sich bloss die Stelle, wo der Schwefel auf dem Metall aufruht, mit blauen Flecken. Stangenschwefel kann mit Kupfersalzen gekocht werden, ohne sich zu verändern, es muss zum Eintritte dieser Erscheinung metallisches Kupfer zugegen sein, wodurch sich auch der günstige Einfluss der Schwefelsäure, die das Metall blank erhält erklärt. Ob die an dem Schwefel so fest haftende Rinde Einfach- oder Halb-Schwefelkupfer, oder ein Gemenge beider ist, konnte ich durch den Versuch nicht entscheiden, ich halte jedoch die schöne blaue für Einfach-Schwefelkupfer. Kleine Figuren aus Gyps u. dergl. auf eine entsprechende Art mit einer solchen schönen blauen Rinde überzogen, nehmen sich sehr nett aus.

Das zu diesen Versuchen nothwendige feinzertheilte Kupfer stelle ich so dar. Einer ammoniakalischen Kupferoxydauflösung wird eine genügende Menge Traubenzuckerauflösung und hierauf so viel Kalilauge zugesetzt, dass eine starke bleibende Fällung erfolgt. Das Ganze wird erhitzt und 10—15 Minuten im Kochen erhalten. Das so reducirte sehr fein zertheilte Metall wird durch Decantation mit heissem Wasser, hierauf im Filter wohl ausgesüsst und rasch an einem heissen Orte getrocknet.

Einmal trocken oxydirt es sich nur unbedeutend, ich hatte es Monate lang auf dem Filter im Laboratorium liegen, ohne dass es sich verändert hätte; beim Reiben mit dem Fingernagel nimmt es den herrlichsten Kupferglanz an. Wurde bei der Darstellung nicht hinreichend lange erhitzt,

so ist noch etwas Kupferoxydul beigemengt, welches man, wo es darauf ankommt, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht beseitigen kann.

Ich hatte diese Darstellung des metallischen Kupfers ursprünglich für die quantitative Bestimmung dieses Metalls ins Auge gefasst, musste jedoch hiervon hauptsächlich deshalb abstehen, weil das so reducirte Metall theilweise durch die dichtesten Filter geht. — Dass das so erhaltene Product wirklich das Metall sei, davon habe ich mich durch Kochen mit Salzsäure und durch andere Versuche überzeugt.

---

7) Krystallisirtes Glas.

Durch besondere Gefälligkeit gelangte ich vor einiger Zeit in den Besitz mehrerer Stücke krystallisirten gefärbten Glases. Sie wurden in einer Glasfabrik, in welcher gefärbte Glassätze erzeugt werden, und zwar in dem Aschenfalle unter der Asche aufgelesen. Sämmtliche Proben, ich erhielt solche von violetter, grüner, blauer, rother, gelber Farbe, bildeten Cylinder von etwa 1 Zoll Dicke und bis 4 Zoll Länge.

Das Glas war theils durchaus krystallisirt, theils wechselte es mit amorpher Glasmasse. Der krystallinische Theil besteht aus etwa erbsengrossen Kugeln, die aus äusserst feinen vom Centrum ausgehenden Strahlen gebildet werden, und in einander greifen.

Bezüglich der Farbe ist das krystallisirte Glas meist weiss nur mit einem Stich ins Grünliche oder Röthliche, während die ansitzende amorphe Glasmasse eine sehr starke und schöne Färbung zeigt. Stellenweise finden sich in dem amorphen Antheile radiale vollkommen runde Kugeln des krystallisirten Antheiles.

Das sehr allmähliche Erkalten der in den sehr heissen Aschenfall gefallenen Glasstücke musste die Krystallisation ausserordentlich begünstigen und zugleich dort, wo der Glassatz keine günstige Zusammensetzung hatte, eine Trennung in den schwer schmelzbaren krystallisirten und den *leichtflüssigen* amorphen Antheil ungemein erleichtern.

Die Stücke rühren aus einem Glasofen zu Morgenstern in Böhmen.

8) Grünfärbung des Holzes durch verdünnte Schwefelsäure.

Ich habe schon seit geraumer Zeit die Beobachtung gemacht, dass sich Stückchen weichen Holzes, welche in die Schwefelsäure eines lange im Gebrauch gewesenen Exsiccators zufällig gelangten, nach dem Herausnehmen sehr bald schön grün färbten. Dieselbe Beobachtung wurde auch von anderer Seite gemacht und mir mitgetheilt, was mich veranlasste, in dieser Beziehung einige Versuche anzustellen.

Der Versuch gelingt am Schönsten, wenn man Sägespähne weichen Holzes mit nur sehr verdünnter Schwefelsäure innig mengt, dass dieselben eben nur befeuchtet werden. Die hierzu dienliche Schwefelsäure hatte sich durch mehrtägiges Stehen an einem feuchten Orte von selbst verdünnt.

Die so präparirten Sägespähne nehmen schon in einigen Minuten eine deutliche grüne Färbung an, welche schon in einigen Stunden ihr Maximum erreicht, wo sich die Spähne prachtvoll moosgrün gefärbt zeigen.

Die Färbung bleibt mehrere Stunden, nach und nach nimmt sie ab und die Sägespähne werden bräunlich.

Bringt man die schön grün gefärbten Spähne ins Wasser oder in eine alkalische Lösung, so verliert sich die Färbung sogleich.

Es gelang mir nicht, die Ursache der grünen Färbung zu ermitteln, ebensowenig wie die Abscheidung eines Farbstoffes.

LXVII.

usammensetzung der Polirschiefer und der Kieselguhr aus Böhmen.

Von

Dr. **Robert Hoffmann** in Prag.

A. Polirschiefer.

Ich unterzog die in mehrfacher Beziehung so interes-
nten Polirschiefer, welche in Böhmen an einigen Stellen
rkommen, einer chemischen Analyse und zwar wurden
folgenden Schiefer untersucht:

Polirschiefer von Kutschlin unweit Bilin, welcher auf dem
ipelberge eine Süsswasserablagerung von sehr beschränk-
n Umfange bildet.

Polirschiefer von Meistersdorf. Dieser Schiefer wurde erst
der neuesten Zeit in der Nähe des genannten Ortes ge-
nden. Er unterscheidet sich von dem Biliner Schiefer
rch seine Härte und graue Farbe und hat nur ein sehr
deutliches blättriges Gefüge.

Die Analyse dieser Schiefer ergab die folgenden Re-
ltate:

Es enthielten 100 Gewichtstheile des Polirschiefers von:

	Bilin:		Meistersdorf:
	Obere Schicht.	Untere Schicht. (Saugschiefer).	
Ammoniak	0,03	0,01	0,34
Kali	0,02	0,30	0,24
Natron	0,30	Spur	Spur
Magnesia	—	0,43	0,36
Kalkerde	0,41	0,44	0,64
Eisenoxyd, Thonerde	6,81	5,40	5,60
Schwefelsäure	0,12	Spur	0,54
Phosphorsäure	0,24	Spur	Spur
Chlor	—	—	—
Kieselsäure	74,20	80,30	72,60
Organische Stoffe	*4,20*	1,30	13,20
Wasser	*13,30*	10,90	7,00
	99,63	99,48	100,52

Der angeführte Polirschiefer: „obere Schicht“ ist der eigentliche Polirschiefer und auch als solcher zu verwenden. Der Schiefer der unteren Lagen von Reuss *) als Saugschiefer bezeichnet bildet die Unterlage des weichen, milden Polirschiefers, ist viel härter und als Polirmittel nicht mehr zu verwenden. Der Polirschiefer aus Bilin hat ein specifisches Gewicht von 1,862. Er saugt sehr rasch Wasser unter Zerspringen in Blätter auf. Menge des aufgenommenen Wassers = 131 p.C.

Der Saugschiefer zeigte ein spec. Gew. von 1,944. Keiner der Schiefer ritzte Glas.

Brom und Jod wurde nicht nachgewiesen. Was endlich das Ammoniak anbelangt, so muss bemerkt werden, dass dasselbe aus dem direct durch Glühen mit Natronkalk gewonnenen berechnet ist.

B. Die Kieselguhr.

In der ganzen Umgebung der Luisenquelle in Franzensbad findet sich bekanntlich ein Diatomeenlager, dessen Kieselsubstanz den Namen Kieselguhr führt.

Die Kieselguhr, welche der Untersuchung unterzogen wurde, bildete ein gelblichweisses, lockeres Pulver.

100 Gewichtstheile hiervon enthielten:

Alkalien	0,401
Magnesia	0,049
Kalkerde	Spur
Eisenoxyd, Thonerde	0,910
Phosphorsäure	0,190
Kieselsäure	77,000
Organische Stoffe	15,450
Wasser (Verlust)	6,000
	100,000

Gesammtstickstoffgehalt = 0,491.

*) Die Umgebung von Teplitz und Bilin von Prof. Dr. A. E. Reuss. Prag 1840.

LXVIII.
Analysen von Koprolithen aus Böhmen.

Von
Dr. **Robert Hoffmann** in Prag.

Koprolithen finden sich in Böhmen nur in zwei Formationen und zwar leider immer nur sehr vereinzelt. Diese Formationen sind: das Rothliegende und die Kreideformation.

Die Koprolithen aus dem Rothliegenden des nordöstlichen Böhmens finden sich sporadisch in den Brandschiefern dieser Formation eingesprengt.

Unweit Rakonitz, ebenfalls im Rothliegenden, findet man aber die Koprolithen auf den Feldern einzeln in der Ackerkrume zerstreut. Sie finden sich immer einzeln im Innern eines braunen eisenhaltigen Gesteines von eiförmiger Gestalt und etwa der Grösse eines Taubeneies eingeschlossen.

In der Kreideformation kommen die Koprolithen bei Kostitz vor.

Es wurden der Analyse unterzogen:

Koprolithen von Starkenbach im nordöstlichen Rothliegenden.

Koprolithen aus Hsedl im Rothliegenden von Rakonitz mit Umhüllungsgestein.

Koprolithen von Kostitz in der Kreideformation.

Brandschiefer, in denen die Koprolithen von Starkenbach sich finden.

100 Gewichtstheile der Koprolithen aus:

enthielten:	Starkenbach.	Hsedl.	Kostitz.
Kali	0,98	0,31	0,49
Natron	0,36		
Magnesia	1,04	2,09	6,41
Kalkerde	31,85	4,48	34,66
Eisenoxyd	15,41	57,21	1,00
Kieselsäure (löslich)	0,48	—	0,03
Phosphorsäure	16,35	4,79	18,50
Schwefelsäure	Spur	—	4,48
Kohlensäure	8,32	8,00	6,98
Clor	Spur	Spur	0,08
Fluor	Spur	—	—
Unlöslichen Rückstand	6,02	11,75	14,60
Organische Stoffe	18,70	8,87	11,01
Wasser	—	2,50	1,76
Gesammtstickstoff	0,05	Spur	Spur
	99,56	100,00	100,00

100 Gewichtstheile der Schiefer aus Starkenbach enthielten:

Chlornatrium	Spur
Natron	0,76
Kali	0,01
Magnesia	2,70
Kalkerde	22,88
Thonerde	8,47
Eisenoxyd	1,48
Kohlensäure	13,86
Schwefelsäure	0,93
Phosphorsäure	0,89
Rückstand	47,68
	99,66

Von Stickstoff waren nur Spuren vorhanden.

LXIX.
Notizen.

1) Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorüre.

Von P. P. Dehérain.

(Compt. rend. t. LV, p. 807. Fortsetzung von Bd. LXXXVI, p. 414 dieses Journals.)

1) *Kupferchlorür* (chlorokupfrige Säure)*). Das Kupferchlorür lässt sich mit Ammoniak auf trocknem und nassem Wege verbinden. Trocknes Ammoniakgas giebt mit wasserfreiem Kupferchlorür 3 Verbindungen je nach der Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet. Bei schwachem Erhitzen entsteht eine schwarze pulverförmige Verbindung, $2.Cu_2Cl, NH_3$. Dieselbe ist nicht krystallisirbar, an der Luft veränderlich und giebt in Salzsäure gelöst ein schönes in Prismen krystallisirendes Salz, das wasserfrei und wasserhaltig erhalten werden kann:

$$2.Cu_2Cl, NH_3 + HCl = 2.Cu_2Cl, NH_4Cl.$$

*) Vergl. die von Ritthausen dargestellten Verbindungen (dies. Journ. LIX, 369).

In der Kälte erhält man die Verbindung Cu_2Cl, NH_3, die mit Salzsäure eine in schönen weissen Nadeln krystallisirende Verbindung Cu_2Cl, NH_4Cl giebt, welche an der Luft veränderlich ist und nur in ihrer Mutterlauge aufbewahrt werden kann.

Bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf Kupferchlorür entsteht eine an Ammoniak noch reichere Verbindung, welche aber kaum in reinem Zustande zu erhalten ist, weil sie sehr leicht Ammoniak verliert. Salzsäure zersetzt diese Verbindung, dagegen erhielt Arnould, ein Schüler des Verf., durch directe Vereinigung der zwei Chlorüre ein in sehr schönen braunen Nadeln krystallisiren- Salz $Cu_2Cl, 2.NH_4Cl, HO$, wonach zu schliessen ist, dass diese dritte Verbindung die Formel $Cu_2Cl, 2.NH_3$ hat.

Auch auf nassem Wege kann man diese Verbindungen des Ammoniaks mit Kupferchlorür darstellen. Wenn man in Salzsäure gelöstes Chlorür mit einem sehr geringen Ueberschuss an Ammoniak kocht, indem man durch hineingelegtes Kupfer eine Oxydation verhindert, so entstehen in der sehr schwach blauen Flüssigkeit weisse Krystalle. Da man diese Verbindung auf solche Weise viel leichter rein erhalten kann als auf trocknem Wege, so hat sie der Verf. mit besonderer Sorgfalt analysirt, um zu sehen, ob das Ammoniak als solches eintritt, oder ob ein Theil des Wasserstoffs durch Kupfer ersetzt wird. Es wurde anfangs durch Verbrennen der Verbindung mit Kupferoxyd viel zu wenig Stickstoff erhalten, neue Analysen zeigten aber, dass diese Verbindung unzweifelhaft nach der Formel $Cu_2Cl, NH_3, 2.HO$ zusammengesetzt ist. Sie giebt mit Salzsäure das Salz Cu_2Cl, NH_4Cl, welches in Nadeln krystallisirt. Hätte die Verbindung dagegen die Zusammensetzung Cu_2Cl, NH_2, so müsste sie mit Salzsäure ein blaues Salz nach folgender Reaction geben: $Cu_2Cl, NH_2 + 2.HCl = Cu_2Cl_2, NH_4Cl$.

Kocht man Chlorammonium mit Kupferoxyd und überschüssigem metallischen Kupfer, so entwickelt sich Ammoniak, Kupferoxydul wird niedergeschlagen und man erhält eine andere Verbindung in weissen sehr glänzenden Blättchen, $2.Cu_2Cl, NH_3, 2.HO$, die mit Salzsäure das prismatisch krystallisirende Salz $2.Cu_2Cl, NH_4Cl$ giebt. Diese Verbin-

dung ist aber schwierig rein zu erhalten; sie ist oft gemengt mit einer anderen, welche in violetten Blättchen krystallisirt, Kupferchlorür und Chlorid enthält und die Formel hat: $Cu_2Cl_2, NH_3, 2.HO$ oder $\left.\begin{matrix}Cu_2Cl\\CuCl\end{matrix}\right\}NH_3, 2.HO$.
Mit Salzsäure giebt dieselbe in der That ein Gemenge aus einem prismatischen Salz $2.Cu_2Cl, NH_4Cl$ und einem in Würfeln oder Oktaëdern krystallisirenden von der Formel $2.CuCl, NH_4Cl$.

$$2\left(\left.\begin{matrix}Cu_2Cl\\CuCl\end{matrix}\right\}NH_3\right) + 2.HCl = 2.Cu_2Cl, NH_4Cl + 2.CuCl, NH_4Cl.$$

2) Wirkung des atmosphärischen *Sauerstoffs* auf ammoniakalisches *Kupferchlorür*. Eine sehr concentrirte Lösung des ammoniakalischen Chlorürs mit Sauerstoff behandelt giebt blaue sehr veränderliche nadelförmige Krystalle von der Formel $Cu_3Cl_2O, 2.NH_3, 3.HO$ oder $\left.\begin{matrix}CuCl\\CuCl\\CuO\end{matrix}\right\}2.NH_3, 3.HO$.

$$2(Cu_2Cl, NH_3) + 2O = Cu_3Cl_2O, 2.NH_3 + CuO.$$

Das Kupferoxyd bleibt in dem überschüssigen Ammoniak gelöst.

3) *Kupferchlorid* (Chlorokupfersäure). Diese Säure giebt mit trocknem Ammoniak 4 Verbindungen. Die ammoniakreichsten sind sehr unbeständig und entstehen nur, wenn man im Augenblick der Einwirkung des Ammoniaks das Chlorid abkühlt. Diese 4 Verbindungen sind folgende:

$$2.CuCl, NH_3; \quad CuCl, NH_3; \quad CuCl, 2.NH_3; \quad CuCl, 3.NH_3.$$

Nur die beiden ersten geben direct mit Salzsäure die Verbindungen $2.CuCl, NH_4Cl$ und $CuCl, NH_4Cl$; die anderen beiden geben aber nur dann Salze, wenn man die Chlorüre direct auf einander wirken lässt; man erhält alsdann:

$$CuCl, 2.NH_4Cl \text{ und } CuCl, 3.NH_4Cl.$$

Das erste dieser Salze krystallisirt mit 3 Aeq. Wasser in dunkelblauen durchsichtigen Oktaëdern, mit 4 Aeq. HO in undurchsichtigen hellblauen Rhombendodekaëdern.

4) Durch diese Untersuchungen ist also ein Theil der von Kane beobachteten Thatsachen bestätigt, ausserdem geht aber daraus hervor, dass die Chlorüre des Kupfers *keine* so ausgeprägten sauren Eigenschaften haben wie die

a. a. O. beschriebenen Chlorüre des Zinks, Antimons, Zinns und Wismuths, und dass es nicht zulässig erscheint, diese Verbindungen als Chlorüre von kupferhaltigen ammoniakalischen Basen zu betrachten, da alle Versuche, ähnliche Verbindungen mit Sulfaten oder Nitraten zu erhalten negative Resultate lieferten.

---

2) Bildung des Oxamids.

Die bisher nur als Abkömmling des Ammoniaks bekannte Entstehungsweise des Oxamids hat A. Field (Journ. of the Chem. Soc. [2.] I, 95) auch auf anderen ungewöhnlichen Wegen beobachtet.

Wenn Cyanwasserstoffsäure und Wasserstoffsuperoxyd mehrere Tage mit einander in Berührung sind, so scheidet sich krystallinisches Oxamid aus. Die Reaction lässt sich so erklären:

$$2.C_2NH + 2.HO_2 = C_4O_4N_2H_4.$$

Die Identität mit Oxamid wurde durch Kochen mit Kalilauge (wobei Ammoniak und Oxalsäure entstanden) durch Erhitzen mit Schwefelsäure (Bildung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in gleichem Volum) und durch Zersetzung mit Salzsäure (Entstehung von Oxalsäure und Salmiak) festgestellt. Endlich sublimirte das Oxamid unter den bekannten Erscheinungen.

Der Verf. stellte nachmals das Oxamid dar durch Erhitzen eines Gemisches von Braunstein und Cyankalium mit ein wenig Schwefelsäure:

$$2.KCy + 2\ddot{M}n + 4.\dot{H}\dddot{S} + 2.\dot{K}\dddot{S} + 2.\dot{M}n\dddot{S} + C_4O_4N_2H_4.$$

Aehnlich ist die Einwirkung der Salpetersäure auf Blutlaugensalz, welche nach Playfair ebenfalls Oxamid liefert.

Andere dem Oxamid entsprechende Amide konnte der Verf. auf keine Weise gewinnen.

---

3) Ueber wolframhaltiges Eisen.

Durch Zusatz von etwas weniger als 2 p.C. gepulverten *Wolframminerals* erlangten nach le Guen (Compt. rend.

LVI, 593) die Mischungen von altem und neuem Gusseisen eine ungleich grössere Widerstandsfähigkeit, als ihnen sonst eigen ist. Das deutsche Wolframmineral kann pure angewendet werden, das französische aber wegen seines Schwefel- und Arsengehalts nicht ungeröstet.

Der Verf. schmolz neues englisches (Yféra-Anth) Gusseisen und halbirtes Roheisen zu gleichen Theilen und erhielt bei Zusatz von nahe 2 p.C. Wolfram, ein Product, welches 44,4 Kilogrm. Belastung auf den Quadratcentimeter mehr trug als das Gemenge der beiden Eisensorten für sich; und als er $\frac{1}{3}$ englisches Eisen mit $\frac{2}{3}$ alten Kanonen und eben so viel deutschem Wolfram schmolz, war die Tragkraft um 67,5 Kilogrm. vermehrt.

In zweiten Schmelzungen verlieren die wolframhaltigen Gusseisen nur sehr wenig oder nichts an ihrer gesteigerten Tragkraft, selbst wenn die Schmelzung statt in Tiegeln in dem Wilkinson'schen Ofen geschieht.

Auch die Prüfung der Krümmungspfeile lehrt, dass die Wolframschmelzen elastischer und widerstandsfähiger sind.

---

4) Entfernung des Phosphors aus Gusseisen.

Durch zahlreiche Versuche hat sich H. Caron überzeugt, dass das Gusseisen im Beginn seiner Schmelzung eine grosse Neigung zur Aufnahme von Phosphor hat, und dass es diesen entnimmt, wo es ihn nur bekommen kann (Compt. rend. LVII, 167). Wenn man z. B. Eisen in einem mit Kohle und Kalkphosphat ausgekleideten Tiegel aus völlig phosphorfreiem Erz reducirt, so enthält der Regulus bis gegen 1 p.C. Phosphor, namentlich wenn die Schlacken kieselerdereich sind.

Da man nun auf keine Weise dem Eisen seinen Phosphorgehalt scheint entziehen zu können, und ein Gehalt von 0,7 p.C. Phosphor schon das Eisen brüchig macht, so folgt daraus, dass man seine Aufmerksamkeit besonders auf die Kohlen zu richten hat, wenn man ein ganz phosphorfreies Erz verschmilzt. Die Holzkohlen betrachtet man in der Regel als sehr unschuldig, sie sind es aber nicht so. Denn

wenn man z. B. die Asche der Eichenkohlen von Roque les Arts und die der Buchenkohle des Somme und Nièvre Departements vergleicht, so giebt erstere höchstens 0,12 p.C., letztere schon 1,0 p.C. Phosphor ans Eisen ab.

Es ist eine allgemeine Annahme, dass ein Gemenge von schwefelhaltigem und phosphorhaltigem Eisen weder kalt- noch rothbrüchig sei, und dass bei deren Verschmelzung Phosphor und Schwefel sich gegenseitig neutralisirten, indem sie entweder gasig oder mit den Schlacken sich entfernten. Aber die Versuche, welche der Verf. über diesen Gegenstand anstellte, beweisen den Ungrund jener Annahme (Compt. rend. LVI, 1017).

Es wurde Gusseisen mit 1,04 p.C. Schwefelgehalt und solches mit 0,85 p.C. Phosphorgehalt zu gleichen Gewichten zusammengeschmolzen und das Product enthielt 0,51 p.C. Schwefel und 0,42 p.C. Phosphor, also denselben Gehalt an beiden Metalloiden, auf die doppelte Metallmenge vertheilt.

Nach der Raffinirung dieses Gusstücks mit Eisenoxyd enthielt dasselbe immer noch 0,49 p.C. Schwefel und 0,40 p.C. Phosphor, und nachdem dasselbe mit 6 p.C. Manganmetall geschmolzen war, hatte sich der Schwefel zwar auf 0,15 p.C. vermindert, aber der Phosphorgehalt betrug noch 0,39 p.C.

Man bekommt also in der Industrie durch Zusammenschmelzung aus sehr rothbrüchigem und sehr kaltbrüchigem Eisen brauchbare Producte, die jene beiden Fehler nur in geringerem Maasse besitzen, aber durchaus nicht frei von Phosphor und Schwefel sind.

---

5) Umwandlung des Gusseisens in Gusstahl durch überhitzten Wasserdampf.

Diese Umwandlung, welche schon früher Bessemer und Andere auf dieselbe Art bewerkstelligt haben, glaubt Galy-Cazalat zufolge der Daten seiner Patente für sich in Anspruch nehmen zu dürfen (Compt. rend. LV, 353).

Viele Versuche in den Hütten von Ruell haben bewiesen, *dass man den billigsten* homogensten und reinsten

Gusstahl erzeugt, wenn man durch geschmolzenes Roheisen feine Strahlen überhitzten Wasserdampfes treibt. Durch den Sauerstoff des Wassers werden Kohlenstoff und Silicium oxydirt und durch den Wasserstoff desselben Schwefel, Arsen und Phosphor weggeführt.

Genaueres theilt der Verf. über sein Verfahren jetzt nicht mit, verspricht es aber für später.

---

6) Magnetisches Eisenoxyd.

Die Thatsache, dass reines Eisenoxyd bisweilen magnetisch ist, hat bekanntlich schon Delesse für den Eisenglanz des Vesuvs und den fasrigen Hämatit nachgewiesen, Pelouze beabachtete sie an dem pulvrigen reinen Eisen, wenn es durch Rösten völlig in Oxyd verwandelt wurde, und Malaguti ebenfalls in letzterem, aber auch noch in mehreren anderen Fällen (Compt. rend. LV, p. 350). Trotz mannigfacher Versuche ist es aber Malaguti nicht gelungen, die Ursache zu erforschen, warum Eisenoxyd unter gewissen Bedingungen magnetisch erhalten wird, unter anderen nicht. Auf Grund seiner Beobachtungen wagt er nur die Vermuthung, dass jene Eigenschaft in einer entfernten Beziehung zur Stählung zu stehen scheine, indem besonders das in Verbindung mit Kohlenstoff oder Stickstoff gewesene Eisen magnetisches Oxyd liefert.

Die Bedingungen, unter denen überhaupt magnetisches Eisenoxyd willkührlich darstellbar ist, sind nach dem Verf. folgende:

1) Wenn ein Eisenoxydulsalz der Kohlensäure oder einer organischen Säure hinlänglich erhitzt wird, um alle Säure bei Zutritt der Luft zu verjagen;

2) wenn das aus einem Eisenoxydulsalz durch Ammoniak gefällte Oxydul an der Luft sich höher oxydirt und das so entstandene Oxydhydrat langsam gedörrt wird;

3) wenn Eisenrost, zuvor durch den Magnet gereinigt, geglüht wird.

Alle diese Arten Eisenoxyd sind völlig rein und zeigen sich auch noch magnetisch, nachdem sie mit chlorsaurem

Kali geschmolzen sind, aber sie verlieren ihren Magnetismus für immer, wenn man sie lange Zeit einer sehr hohen Temperatur aussetzt oder sie in einer Säure auflöst. Bekanntlich findet diess nicht statt beim gewöhnlichen magnetischen Eisenoxyd (Eisenoxyduloxyd?), welches aus Lösungen in Säuren wieder magnetisch ausgefällt und auch durch längeres Glühen nicht unmagnetisch gemacht werden kann. [Diess ist auch erklärlich, weil es dann noch Eisenoxyduloxyd ist. D. Red.]

Unmagnetisches Eisenoxyd erhält man, wenn ein Eisenoxydsalz durch Alkali gefällt und geglüht wird, und wenn das mit einer Mineralsäure verbundene Eisenoxydul sich höher oxydirt und ausscheidet. So ist z. B. der durch Oxydation des Eisenvitriols oder Chlorürs entstehende Ocherabsatz durchaus unmagnetisch.

Da der Magneteisenstein, wenn er durch Glühen in Eisenoxyd übergeht, seinen Magnetismus nicht verliert, so könnte man glauben, dass die in obigen Fällen erhaltenen magnetischen Eisenoxyde, anfangs durch partielle Reduction vermittelst der organischen Säure oder des Ammoniaks in Oxyduloxyd übergegangen seien und bei nachheriger völliger Oxydation den Magnetismus beibehalten hätten. Aber der Verf. findet diess für den Rost und das nur so wenig Ammoniak haltende Eisenoxyd durchaus unwahrscheinlich.

Eine Erklärung der Erscheinung kann also zur Zeit noch nicht versucht werden.

Die Einwendung Luca's, dass die magnetischen Producte noch einen Rückhalt an Eisenoxydul besässen, weist der Verf. zurück (Compt. rend. LV, 34), da weder rothes Blutlaugensalz, noch übermangansaures Kali die Anwesenheit irgend einer Spur Eisenoxyduls verrathen. Damit aber die Thatsache, dass es magnetisches amorphes Eisenoxyd gebe, ausser allen Zweifel gesetzt werde, hat der Verf. eine Anzahl Proben desselben mit den Salzen aus denen sie dargestellt wurden, der Academie überreicht, welche die Prüfung derselben veranlassen wird (Compt. rend. LV, 714). Die Präparate sind Glühproducte: a) des oxalsauren Eisenoxyduls, b) des basisch-essigsauren Eisenoxyds, c) des kohlensauren Eisenoxyduls, d) des Eisenoxydhydrats und

e) gemeiner Rost. Das Glühen geschah im Allgemeinen in Porcellanschalen mit kleiner Spiritusflamme, und wenn die Anwesenheit von Eisenoxydul noch erkennbar war, wurde mit dem 15—20fachen Gewicht chlorsauren Kalis geschmolzen.

Das Präparat b wurde durch Aussetzen des essigsauren Eisenoxyduls in flachen Schalen an die Luft, Behandeln mit Wasser und Erhitzen des gelben Rückstandes in sehr gelinder Temperatur gewonnen. Wurde schnell und lebhaft geglüht, so hinterblieb unmagnetisches Oxyd.

Das Präparat c stammt aus kohlensaurem Eisenoxydul, welches durch Natronbicarbonat aus Eisenvitriol gefällt und ausgewaschen worden.

Das Präparat d ist durch Fällung einer Eisenvitriollösung mittelst Ammoniak und Aussetzen an die Luft auf einem grossen Filter bereitet, welches Monate lang feucht gehalten wurde. Schliesslich wusch man es nach vorgängiger Pulverisirung mit heissem Wasser.

Das sicherste Mittel, ein magnetisches Eisenoxyd zu bereiten, ist die Behandlung des Eisenoxyduloxyds mit chlorsaurem Kali.

---

7) Vorkommen des Thallium.

Die Neue Frankfurter Zeitung von 29. Jan. d. J. meldet, dass Prof. Böttger in der Sitzung des physikal. Vereins am 23. Jan. d. J. seine neuesten Erfahrungen und Beobachtungen über das Vorkommen des Thallium im *organischen* Reiche mitgetheilt hat. Einige Zeit habe es geschienen, als sei das spärliche Vorkommen des Thallium nur auf gewisse Schwefelkiese beschränkt, indess ersehe man aus seinen jüngsten Publicationen, dass dieses Metall auch in einigen salinischen Mineralwässern, unter anderen in den Soolen von Nauheim, Dürrenberg und Orb, desgleichen im Carnallit von Stassfurt, ferner in dem bei Verarbeitung gewisser Lepidolithe auf Lithion in der Mineralwasseranstalt des Struve in Dresden abfallenden Salzrückstande vor-le. Seinen neuesten Untersuchungen zufolge habe es

aber den Anschein, als gehöre das Thallium zu den in der Natur am meisten verbreiteten Metallen, da er das Vorkommen desselben zur Zeit, wenn auch nur in ganz winziger Menge dennoch zweifellos in der Runkelrübe, im Traubensaft (Weinhefe), in der Cichorienwurzel, im Tabak, im Buchenholz, respective deren Asche, spectralanalytisch constatirt habe. Auch im Kelp, dessen Kalisalz zur Zerlegung von Chilisalpeter gedient, habe er Thallium ganz unzweideutig nachgewiesen. Aus dieser letzteren Beobachtung gehe hervor, dass das Thallium also auch, ähnlich dem Brom und Jod, ein Bestandtheil des Meerwassers sei. Der Redner hob die Thatsache hervor, dass das Thallium im organischen Reiche stets in Begleitung von Kaliumverbindungen aufzutreten pflege, dass wenn man daher eine hinreichende Quantität (circa 4 Pfund) solcher Kaliumverbindungen mit einer Auflösung von Platinchlorid fälle und den dabei entstehenden blasscitronengelben Niederschlag so oft mit geringen Quantitäten Wassers auskoche, bis die Kaliumlinien im Spectralapparate kaum mehr sichtbar seien, man schliesslich auf das Hervortreten der so ausserordentlich charakteristischen smaragdgrünen Thalliumlinie rechnen könne. Was die Ansicht anbelangt, dass das Thallium unstreitig in die Gruppe der Alkalimetalle zu stellen sei, so gewinnt dieselbe, ausser anderen bekannten Thatsachen, durch die neueste Beobachtung des Vortragenden noch an Wahrscheinlichkeit, dass demselben gelungen, einen dem Kalium-Eisenalaun an Krystallform, Farbe und Wassergehalt ganz gleichen Thallium-Eisenalaun in zollgrossen Krystallen darzustellen.

---

8) Nachträgliche Bemerkung zu der Abhandlung von Dr. Fr. Crusius: Ueber die Erschöpfung des Bodens durch Cultur.

Die Bd. LXXXIX, p. 403 dieses Journals veröffentlichte *Abhandlung* von Dr. Fr. Crusius, dem Sohne, ist *nach einem hinterlassenen*, durch die Handschrift des Autors

documentirten Manuscripte abgedruckt, das bei unbedingtem Vertrauen zur Richtigkeit der darin enthaltenen Angaben für völlig ausgearbeitet und zum Druck bestimmt angesehen worden.

Die Herren Dr. John und H. Schumacher, im Besitz einer 1843 in engerem Kreise vertheilten Druckschrift von Dr. W. Crusius, dem Vater, haben in Nr. 4 der Annalen des landwirthschaftlichen Mecklenburgischen patriotischen Vereins nachgewiesen, dass man bei Vergleichung der beiden hier erwähnten Schriften bezüglich Zahlen und Angaben auf Widersprüche stösst, die, wie es mir scheint, nachträglich durch einen Dritten nicht gelöst werden können.

Prof. W. Knop.

Berichtigungen.

1.

Verfasser der Abhandlung „über Essigsäure-Cholesterin", dies. Journ. Bd. XC, p. 331, ist nicht, wie dort irrthümlich angegeben, Dr. Lindenmeyer, sondern **Prof. Dr. Hoppe-Seyler.**

2.

In der Abhandlung von Dr. Braun „über Einwirkung der Chromsäure auf Ferrocyankalium", dies. Journ. Bd. XC, p. 361, Z. 4, ist statt Ferrocyankalium zu lesen: **Ferrocyanwasserstoff.**

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1863.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LXXXVIII—XC.

89 90

A

Die römischen Zahlen bezeichnen den Band, die arabischen die Seite, das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu ....

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.









